

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Utjecaj veličine otiska na Knoopovu
tvrdoću SiC keramike

ZAVRŠNI RAD

Željko Šajnović

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

**Utjecaj veličine otiska na Knoopovu
tvrdoću SiC keramike**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Danko Ćorić

Željko Šajnović

Zagreb, 2010.

Sažetak

U ovom završnom radu, njegovom teorijskom dijelu, opisani su postupci ispitivanja tvrdoće po Vickersu, Rockwellu i Knoopu s posebnim osvrtom na Knoopovu metodu mjerenja tvrdoće. Navedene metode su prikladne za određivanje tvrdoće krhkih materijala kao što je silicij karbidna keramika. Također, ukratko su prikazani problemi koji se javljaju kod mjerenja tvrdoće povezani sa utjecajem različitih ispitnih čimbenika. Osim toga detaljno je opisana tehnička keramika kao predmet ovog rada uz prikaz podjele, osnovnih svojstava i primjene.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje tvrdoće SiC keramike primjenom različitih sila utiskivanja Knoopovog indentora. Sva mjerenja su obavljena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Dobiveni rezultati mjerenja su analizirani i pri tom donijeti određeni zaključci o utjecaju opterećenja na veličinu otiska odnosno tvrdoću tehničke keramike.

Sadržaj

Sažetak	I
Popis slika	IV
Popis tablica	VII
Popis oznaka i mjernih jedinica	VIII
Izjava i zahvala.....	IX
1. UVOD	10
1.1. Tvrdoća.....	10
1.1.1. Povijesni razvoj mjerenja tvrdoće	10
1.1.2. Određivanje tvrdoće	14
2. Metode mjerenja tvrdoće.....	16
2.1. Vickersova metoda.....	17
2.1.1. Prednosti i nedostaci Vickersove metode.....	21
2.1.2. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Vickersu	21
2.2. Rockwellova metoda	22
2.2.1. Prednosti i nedostaci Rockwellove metode.....	27
2.2.2. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Rockwellu	27
2.3. Knoopova metoda	28
2.3.1. Princip mjerenja Knoopovom metodom	29
2.3.2. Prednosti i nedostaci Knoopove metode	32
2.3.3. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Knoopu.....	32
2.4. Problemi kod mjerenja tvrdoće	33
2.4.1. Utjecaj opterećenja na tvrdoću	36
3. Tehnička keramika	39
3.1. Uvod.....	39
3.2. Razvoj keramičkih materijala.....	40
3.3. Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike.....	42
3.4. Podjela tehničke keramike	43
3.4.1. Silikatna keramika.....	45
3.4.2. Oksidna keramika.....	46
3.4.3. Neoksidna keramika	46
3.4.3.1. Silicij karbidna keramika	47
3.5. Svojstva tehničke keramike.....	53

3.6. Keramografija.....	56
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	58
4.1. Uvod.....	58
4.2. Priprema SiC uzorka	59
4.2.1. Zalijevanje uzoraka	59
4.2.2. Brušenje.....	59
4.2.3. Poliranje	60
4.3. Plan eksperimenta	61
4.4. Postupak mjerenja	62
4.5. REZULTATI ISPITIVANJA.....	65
4.6. ANALIZA REZULTATA.....	73
5. ZAKLJUČAK	78
6. LITERATURA.....	79

Popis slika

Slika 1. Mohsova skala tvrdoće	11
Slika 2. Sistematizacija tvrdoće	15
Slika 3. Grafički prikaz izbora kuta od 136°	17
Slika 4. Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode	18
Slika 5. Uređaji za mjerenje tvrdoće po Vickersu	21
Slika 6. Prikaz kugličnog i dijamantnog penetratora kod Rockwellove metode	22
Slika 7. Shematski prikaz postupka mjerenja	24
Slika 8. Uređaji za mjerenje tvrdoće po Rockwellu	28
Slika 9. Geometrija penetratora i otiska kod Knoopove metode	28
Slika 10. VisionGauge® HT programski paket za mjerenje Knoopove tvrdoće	29
Slika 11. Uređaji za mjerenje Knoopove tvrdoće	32
Slika 12. Mjerenje dijagonale otiska uz pomoć računala	34
Slika 13. Pojava krovnog brida kod Vickersovog indentora	35
Slika 14. Kristalne ravnine FCC jedinične ćelije	35
Slika 15. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću	36
Slika 16. Primjeri primjene tehničke keramike	39
Slika 17. Zaštitni sloj od keramičkih pločica	40
Slika 18. Utjecaji na mikrostrukturu	42
Slika 19. Postupak proizvodnje keramike	43
Slika 20. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu	45
Slika 21. Primjena silicij karbidne keramike	47
Slika 22. Mikrostruktura grubozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima.....	48
Slika 23. Mikrostruktura sitnozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima	49
Slika 24. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze	49

Slika 25. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog bez tlaka.....	50
Slika 26. Mikrostruktura grubozrnatog silicijeva karbida sinteriranog bez tlaka	50
Slika 27. Mikrostruktura reakcijski povezanog silicijeva karbida s infiltriranim silicijem	51
Slika 28. Mikrostruktura grubozrnatog reakcijski povezanog silicijeva karbida s infiltriranim silicijem	52
Slika 29. Mikrostruktura rekristaliziranog silicijeva karbida	52
Slika 30. Mikrostruktura silicijeva karbida povezanog nitridom	53
Slika 31. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera.....	54
Slika 32. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće	55
Slika 33. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i tvrdoće.....	55
Slika 34. Zalijevanje uzorka.....	56
Slika 35. Dijagram tijeka pripreme uzorka za keramografiju	57
Slika 36. Brušenje uzorka.....	60
Slika 37. Poliranje uzorka	61
Slika 38. Tvrdomjer Zwick	62
Slika 39. Utezi za opterećivanje	63
Slika 40. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 0,5.....	65
Slika 41. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 1.....	65
Slika 42. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 3.....	66
Slika 43. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 5.....	66
Slika 44. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 10.....	67
Slika 45. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 0,5.....	70
Slika 46. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 1	70
Slika 47. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 3	71
Slika 48. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 5.....	71
Slika 49. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 10.....	72

Slika 50. Skupni prikaz rezultata mjerenja tvrdoće.....	72
Slika 51. Grafički prikaz srednjih vrijednosti tvrdoća za različita opterećenja	73
Slika 52. Tvrdoća silicij karbidne keramike u ovisnosti o opterećenju	74
Slika 53. Veličina dijagonale otiska u ovisnosti o opterećenju.....	74
Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu.....	75
Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka	76
Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka	77

Popis tablica

Tablica 1. Mohsova tvrdoća minerala	12
Tablica 2. Metode određivanja tvrdoće	14
Tablica 3. Ispitne sile	19
Tablica 4. Zahtjevi na ispitni ciklus	20
Tablica 5. Skale Rockwellove tvrdoće i područje primjene	23
Tablica 6. Glavne karakteristike Rockwellovih skala	26
Tablica 7. Ispitne sile kod Knoopove metode	30
Tablica 8. Utjecaj vibracija na tvrdoću	36
Tablica 9. Sila utiskivanja indentora	61
Tablica 10. Osnovne karakteristike tvrdomjera	62
Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 0,5	67
Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 1	68
Tablica 13. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 3	68
Tablica 14. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 5	69
Tablica 15. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 10	69
Tablica 16. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu	75
Tablica 17. Vrijednosti parametara prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka.....	76
Tablica 18. Vrijednosti parametara prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka	77

Popis oznaka i mjernih jedinica

POPIS OZNAKA		
OZNAKA	MJERNA JEDINICA	ZNAČENJE
C_k	-	Konstanta Knopovog indentora
D	mm	Promjer kuglice
d_b	mm	Promjer otiska
d_v	mm	Veličina dijagonale kod Vickersa
d_k	mm	Duljina dulje dijagonale otiska kod Knoopove metode
E	N/mm^2	Modul elastičnosti
e	mm	Dubina koja odgovara jediničnoj Rockwellovoj tvrdoći
F	N	Sila opterećivanja
F_0	N	Sila predopterećenja kod Rockwellove metode
F_1	N	Sila glavnog opterećenja kod Rockwellove metode
g_n	m/s^2	Lokalno ubrzanje Zemljine sile teže
h_b	mm	Dubina otiska kod Brinellove metode
HB	-	Tvrdoća po Brinellu
H	mm	Debljina uzorka
h_R	mm	Dubina prodiranja kod Rockwellove metode
HRB	-	Tvrdoća po Rockwellu – B
HRC	-	Tvrdoća po Rockwellu – C
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
HK	-	Tvrdoća po Knoopu
HS	-	Tvrdoća po Shoreu
v	m/s	Brzina otpuštanja indentora
R_e	N/mm^2	Granica razvlačenja
$R_{p0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R^2	-	Pearsonov koeficijent korelacije
r^2	-	Koeficijent determinacije
S	mm^2	Površina otiska
X	N/mm^2	Stupanj opterećenja
α	-	koeficijent za Vickersov / Knoopov penetrator
n	-	Mayerov indeks
F_0	-	Koeficijent za modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka
A	$[N/mm^n]$	Koeficijent za Meyerov model
a_1	$[N/mm]$	koeficijent vezan uz “prividnu” tvrdoću
a_2	$[N/mm^2]$	koeficijent vezan uz “stvarnu” tvrdoću

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam ja – student Željko Šajnović, JMBG 1410985330058, matični broj 0035157695, upisan u VII semestar akademske godine 2009. / 2010., radio ovaj rad samostalno koristeći se znanjem stečenim tijekom obrazovanja, te uz stručnu pomoć i vođenje mentora Doc.dr.sc. Danka Ćorića kojemu se ovim putem zahvaljujem.

Željko Šajnović

1. UVOD

1.1. Tvrdoća

Po definiciji tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog, znatnije tvrdog tijela. Tvrdoća je svojstvo čvrstih tvari, tekućine i plinovi nemaju tvrdoću.

Čvrste tvari su tvari u krutom agregatnom stanju, a prepoznatljive su po svojstvima opiranja promjenama oblika i obujma.

Ispitivanje tvrdoće je vjerojatno najčešće uporabljeno ispitivanje na području mehaničkih svojstava materijala, unatoč tome što mehanička svojstva utvrđena ispitivanjem tvrdoće nisu fizikalno jednoznačno definirane veličine. Ispitivanje tvrdoće tek neznatno oštećuje površinu ispitivanog predmeta pa se općenito može svrstati među nerazorna ispitivanja. Osnovni princip mjerenja kod većine metoda je mjerenje veličine ili dubine otiska što ga indenter, opterećen nekom silom, načini u ispitivanom materijalu.

Podatak o tvrdoći u međuostalom je pokazatelj strojne obradljivosti materijala. Tvrdi materijali se u principu teže obrađuju, a mekši lakše. Alat uvijek mora biti tvrdi od materijala koji se obrađuje. Stoga nije moguće drvenom pilom rezati metal.

Za oštrenje reznih alata (svrdla, pila, sjekača, glodala, noževa itd.) koristi se dijamant prirodni najtvrdi materijal. Dijamant se također rabi u izradi brusnih ploča kako bi one bile tvrde od npr. kaljenog čelika.

1.1.1. Povijesni razvoj mjerenja tvrdoće

Unatoč tome što tvrdoća ne predstavlja fizikalno egzaktno definirano mehaničko svojstvo, mjerenje tvrdoće je jedan od najraširenijih postupaka na području određivanja mehaničkih svojstava materijala. Razlog tome je s jedne strane što je tvrdoća u korelaciji s nekim drugim mehaničkim svojstvima (npr. vlačnom čvrstoćom), a s druge strane mjerenje tvrdoće je jednostavnije i prije svega brže od ispitivanja nekih drugih mehaničkih značajki.

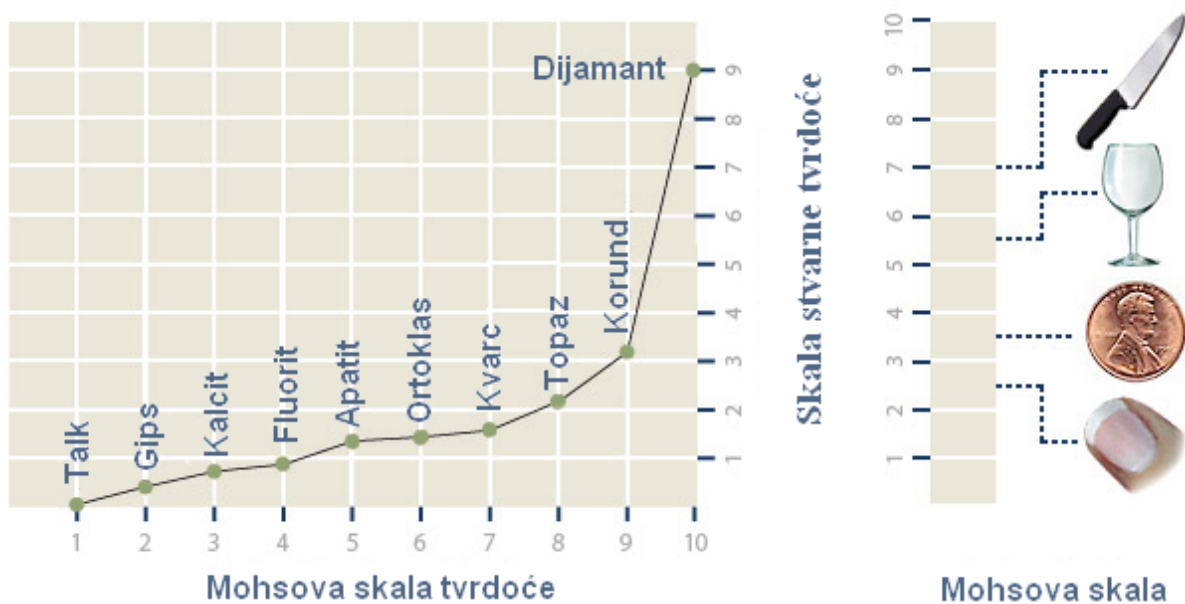
Nadalje, za mjerenje tvrdoće nisu potrebni posebno izrađeni ispitni uzorci već je mjerenje moguće, ovisno o metodi, na poluproizvodima ili čak gotovim proizvodima. Zbog toga su se vremenom razvile različite metode mjerenja tvrdoće.

Mjerenje tvrdoće je relativno stari postupak i prva mjerenja datiraju još iz 17. stoljeća, točnije davne 1637. godine Barba je ocjenjivao tvrdoću čelika pomoću turpije.

Francuski znanstvenik René Antoine Ferchault de Réaumur 1722. godine ispitivao je minerale mjereći njihovu tvrdoću tzv. testom zarez (eng. scratch test).

1812. godine, njemački mineralog Friedrich Mohs (1773.-1839.) je napravio prvu skalu tvrdoće temeljenu na brazdanju. Mohsova skala predstavljena je nizom od deset minerala, poredanih po tvrdoći, tako da mineral iz višeg razreda može sastrugati onaj u nižem razredu.








Stoga je najveća vrijednost tvrdoće pridružena dijamantu, a najmanja talku (*slika 1*). Ukoliko neki mineral može zarezati površinu drugog minerala iz Mohsove skale, on je tvrdi i nalazi se u višem razredu.



Slika 1. Mohsova skala tvrdoće [1]

Mohsova skala tvrdoće nije proporcionalna jer je tvrdoća korunda dva puta veća od tvrdoće topaza dok je dijamant skoro četiri puta tvrdi od korunda, a na Mohsovoj skali oni se razlikuju samo za jedno mjesto. U *tablici 1* prikazani su minerali iz Mohsove skale poredani od najmekšeg prema najtvrdem.

Tablica 1. Mohsova tvrdoća minerala [1]

	1. Talk	Apsolutna tvrdoća: 1	Kemijski sastav: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Talk je na svijetu najmekši mineral i zauzima najniže mjesto na Mohsovoj skali. To je metamorfni mineral, dakle nastaje metamorfozom magnezijskih minerala, kao što su piroksen, amfibol olivin i drugih sličnih minerala, u prisustvu ugljik dioksida i vode. Talk se koristi za proizvodnju pudera, kao mazivo, te u proizvodnji papira.			
	2. Gips	Apsolutna tvrdoća: 2	Kemijski sastav: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gips je mineral koji se na Mohsovoj skali nalazi pod brojem 2, što znači da je na toj skali drugi najmekši mineral, odmah poslije talka. Fino usitnjeni gips se naziva alabaster, koji je cijenjen za izradu ukrasnih predmeta. Nekada se pojavljuje u obliku sličnom cvijetu, sa zrnima pijeska i naziva se pustinjska ruža. Koristi se u građevinarstvu.			
	3. Kalcit	Apsolutna tvrdoća: 9	Kemijski sastav: CaCO_3
Kalcit je vrsta vrlo raširenog minerala građenog od kalcijeva karbonata u obliku heksagonskih kristala. Kalcit je osnovni mineral vapnenačkih stijena i najčešći špiljski mineral. Koristi se u izradi brončanih kovanica.			
	4. Fluorit	Apsolutna tvrdoća: 21	Kemijski sastav: CaF_2
Fluorit je mineral čiji je kemijski sastav kalcij fluorid. Posjeduje kubičnu kristalnu rešetku. Samo ime je dobio po svojoj sposobnosti da emitira ultra ljubičasto svjetlo. Koristi se u svjetlosnoj industriji (ultraljubičaste (UV) lampe), medicini ili za uklanjanje nečistoća u čeliku.			
	5. Apatit	Apsolutna tvrdoća: 48	Kemijski sastav: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$
Apatit (Hidroksidni-lapatit, florapatit, klorapatit) spada u grupu fosfatnih minerala i jedan je od pet minerala koji je proizveden od bioloških organizama. Hidroksidni-lapatit je glavna komponenta zubne cakline.			
	6. Ortoklas	Apsolutna tvrdoća: 72	Kemijski sastav: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Ortoklas je mineral kojega formiraju magmatske stijene tektosilikatne (silikatne) i predstavlja ključnu komponentu u granitu. Koristi se za proizvodnju keramike.			
	7. Kvarc	Apsolutna tvrdoća: 100	Kemijski sastav: SiO_2
Kvarc je jedan on najčešćih minerala koji nalazimo u zemljinoj kori. Ima heksagonalnu kristalnu strukturu. Koristimo ga u elektrotehnici.			
	8. Topaz	Apsolutna tvrdoća: 200	Kemijski sastav: $\text{Al}_2[\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2]$
Topaz je mineral iz grupe silikata. Čisti topaz je proziran, ali većinom ima u sebi nečistoća; tipični topaz je boje bijelog vina ili slamnato žut. Najnoviji trend u draguljarstvu je obrada topaza premazivanjem tankim slojem titan-oksida taloženjem iz parne faze tako da mu se boje na plohama prelijevaju (iridiscencija).			
	9. Korund	Apsolutna tvrdoća: 400	Kemijski sastav: Al_2O_3
Korund je vrsta minerala kristalni oblik aluminijevog oksida. Na Mohsovoj skali se nalazi pod brojem 9 što znači da je na toj skali drugi najtvrdi mineral poslije dijamanta. Varijante korunda rubin i safir svrstavaju se u drago kamenje. Zbog svoje tvrdoće koristi se kao abraziv u izradi brusnih papira.			
	10. Dijamant	Apsolutna tvrdoća: 1600	Kemijski sastav: C
Dijamant je alotropska modifikacija ugljika. To je najtvrdi mineral u prirodi. Zbog toga se koristi za rezanje, brušenje i poliranje drugih mekših materijala. Na Mohsovoj skali tvrdoće zauzima najviše mjesto pod brojem 10. Rezanjem i poliranjem dijamanta dobiva se brilijant koji se koristi kao ukras.			

Početkom 19. stoljeća s brzim razvojem industrije bilo je potrebno pronaći jednostavnije i brže načine za mjerenje tvrdoće. Johan August Brinell je 1900. godine predložio prvu standardiziranu metodu mjerenja tvrdoće u strojarstvu i metalurgiji koja je brzo postala standard za mjerenje tvrdoće u tadašnjoj industriji. Brinell je u svom postupku koristio kuglicu te se tvrdoća materijala određivala na temelju veličine otiska kuglice, uzimajući u obzir promjer kuglice i primijenjenu silu utiskivanja.

1905. godine Martens otkriva princip penetracije indentora mjerenjem sile i dubine prodiranja utiskivača. Tvrdoća prema Martensu definirana je silom koja djeluje na indentor dajući zarez širine 0,01 mm. Širina zareza se mjeri uz pomoć mikroskopa. Kod nekih materijala je teško ocijeniti širinu zareza, zbog formiranja nepravilnih rubova uslijed drobljenja.

1907. godine Shore se bavio ispitivanjem tvrdoće materijala pomoću elastičnog odskoka. Njegova metoda temelji se na principu odskoka utega od površine ispitivanog materijala. Uređaj za ispitivanje tvrdoće naziva se "Skleroskop". Princip ispitivanja je slijedeći: uteg određene mase i definiranog oblika pušta se sa neke početne visine tako da slobodno pada na izbrušenu i poliranu površinu uzorka. Uslijed elastičnosti materijala uteg se odbija i mjeri se visina odskoka koja predstavlja mjeru tvrdoće.

1920. godine Stanley Rockwell razrađuje postupak mjerenja tvrdoće utiskivanjem koji počiva na mjerenju dubine otiska a ne njegove veličine kao kod Brinella ili kasnije Vickersa. Rockwell je 1921. godine, umjesto kaljene čelične kuglice počeo koristiti standardizirani dijamantni stožac kao penetrator, budući da je isti omogućavao mjerenje tvrdoće i najtvrdijih materijala. Njegov patent je odobren 1924. godine, te je ubrzo postao jedna od najčešće primjenjivanih metoda na području ispitivanja tvrdoće. Vrijednost tvrdoće materijala po Rockwellu bila je zasnovana na dva faktora: prvi ovisan o opterećenju, a drugi definiran oblikom i veličinom penetratora.

1925. godine Smith i Sandland definiraju Vickersovu metodu mjerenja tvrdoće u tvrtki Vickers Ltd. Kao penetrator rabi se dijamantna četverostrana piramida koja ostavlja u materijalu otisak šuplje piramide. Vickersovom metodom uklonjeni su osnovni nedostaci Brinellove i Rockwellove metode. Vickersova tvrdoća ne ovisi o sili utiskivanja kao kod Brinella i znatno je veći, raspon skale za razliku od Rockwella.

1939. godine u Nacionalnom Uredu Standarda (NIST- National Bureau of Standards) u SAD-u razvija se Knoopova metoda kao inačica Vickersove metode. Kao penetrator se koristi dijamantna piramida ali drugačijeg oblika. Ovom metodom uglavnom se određuje tvrdoća relativno krhkih materijala poput keramike i stakla.

1950. godine Ruski znanstvenik E.S. Berkovich otkriva metodu za mjerenje nano tvrdoće gdje se penetrator u obliku trostrane piramide utiskuje u materijal pod djelovanjem vrlo malog opterećenja.

1.1.2. Određivanje tvrdoće

Razvojem tehnika ispitivanja nastali su različiti postupci mjerenja tvrdoće, ali je samo nekoliko od njih našlo širu primjenu u svakodnevnoj praksi.

Većina danas korištenih metoda mjerenja tvrdoće bazira se na mjerenju veličine otiska ili dubine prodiranja indentora pa je i mjerenje tvrdoće direktno povezano s mjerenjem dviju fizikalnih veličina, a to su duljina i sila.

Po načinu djelovanja sile postupci se mogu podijeliti na statičke, s malom brzinom prirasta opterećenja i dinamičke, karakterizirane naglim (udarnim) djelovanjem. Kod statičkih metoda ispitna sila koja djeluje na utiskivač postepeno raste do maksimalne vrijednosti, dok se kod dinamičkih ispitivanja, sila ostvaruje udarom, odnosno tvrdoća se određuje na osnovu elastičnog odskoka. Najčešće korištene metode mjerenja tvrdoće (statičke i dinamičke) navedene su u *tablici 2*.

Tablica 2. Metode određivanja tvrdoće [2]

STATIČKE METODE	DINAMIČKE METODE
Brinellova metoda HBW	Poldyeva metoda, HP
Vickersova metoda, HV	Shoreova metoda, HS
Rockwellova metoda, HRC	Duroskopska metoda, HD
Knoopova metoda, HK	

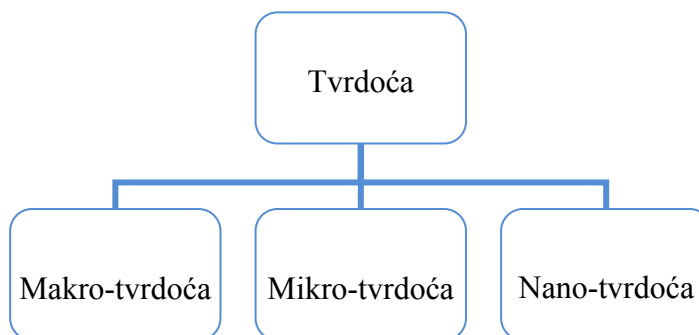
Područje skala tvrdoće općenito je zasnovano na tri osnovna elementa:

a) **Definicija skale tvrdoće:** opis mjerne metode, odgovarajuće tolerancije veličina koje su uključene i ograničavajući uvjeti okoline. Vrijednost tvrdoće materijala određena je metodom mjerenja.

b) **Referentni uređaj za mjerenje tvrdoće:** Metrološki uređaji, koji materijaliziraju definiciju skale tvrdoće. Treba razlikovati primarne etalone tvrdoće, koji utvrđuju najbolju moguću realizaciju definicije skale tvrdoće i referentne etalone tvrdoće, koji se koriste pri proizvodnji referentnih etalonskih pločica tvrdoće.

c) **Referentna etalonska pločica tvrdoće:** Moguće je razlikovati primarne etalonske pločice - umjeravane putem primarnih etalona, koje se koriste kada je zahtijevana najveća točnost, npr. za verifikaciju i umjeravanje referentnih etalona tvrdoće te referentne etalonske pločice - namijenjene pretežno za verificiranje i umjeravanje industrijskih ispitnih tvrdomjera.

S obzirom na iznos primijenjene sile utiskivanja tvrdoća se može sistematizirati na makro-, mikro- i nano-tvrdoću, *slika 2*.



Slika 2. Sistematizacija tvrdoće

Makro-tvrdoća se ispituje statičkim i dinamičkim metodama. Statičke metode imaju prednost jer se lakše ponavljaju, dok se dinamičke metode provode ručno uz pomoć jednostavnijih uređaja. Mjerenje makro-tvrdoće se primjenjuje za kontrolu kakvoće materijala. Makro-tvrdoća predstavlja ispitivanje gdje je sila opterećivanja jednaka ili veća od 49,03 N.

Mikro-tvrdoća je tvrdoća određena pod djelovanjem manjih sila utiskivanja. Sile utiskivanja su manje od 1,96 N. Otisci su najčešće vrlo mali tako da se moraju mjeriti mikroskopom. Mjerenjem mikro-tvrdoće moguće je odrediti tvrdoću pojedinih kristalnih zrna u mikrostrukturi materijala odnosno tvrdoću različitih mikrostrukturnih konstituenata.

Nano-tvrdoća se koristi kod ispitivanja tvrdoće različitih faza, uključaka u mikrostrukturi te vrlo tankih prevlaka, uz pomoć mikroskopa. Nano-indentori utiskuju svoj vrh u uzorak neprekidno mjereći primijenjeno opterećenje, dubinu i vrijeme prodiranja. Nano test mjeri tvrdoću sa penetracijom jako malih sila (veličina 1 nano Newton) pomoću specijalnih uređaja.

Kod materijala koji imaju malu ili nikakvu mogućnost trajne deformacije (polimeri, guma...) razvili su se postupci mjerenja tvrdoće pri čemu se deformacija materijala mjeri u trenutku djelovanja sile.

2. Metode mjerenja tvrdoće

Tvrdoća se definira kao otpornost materijala na lokalnu deformaciju što uz utiskivanje uključuje grebanje, rezanje ili čak savijanje odnosno mjerenje odskoka.

Neki postupci kao npr. grebanje imaju karakteristike tehnoloških ispitivanja i rezultati mjerenja se iskazuju empirijskim vrijednostima. Drugi postupci poput utiskivanja, definirani omjerom sile utiskivanja i površine otiska, služe za egzaktnu karakterizaciju mehaničke otpornosti materijala.

Postupci brazdanjem jesu slijedeći[2]:

- Mohsov postupak - Na temelju rezultata brazdanja (grebanja) Mohsova skala je podijeljena u 10 stupnjeva tvrdoće. Kasnije je skala proširena na 15 minerala, čime je povećana selektivnost metode. Danas se taj postupak upotrebljava isključivo u mineralogiji.
- Martensov postupak – suvremeniji postupak brazdanja tehničkih materijala izrazito krhke strukture. Kod krhkih materijala općenito je teško ocijeniti širinu zareza zbog nepravilnih rubova uslijed drobljenja materijala.

U postupke utiskivanjem ubrajamo:

- Brinellovu metodu
- Rockwellovu metodu
- Vickersovu metodu
- Knoopovu metodu.

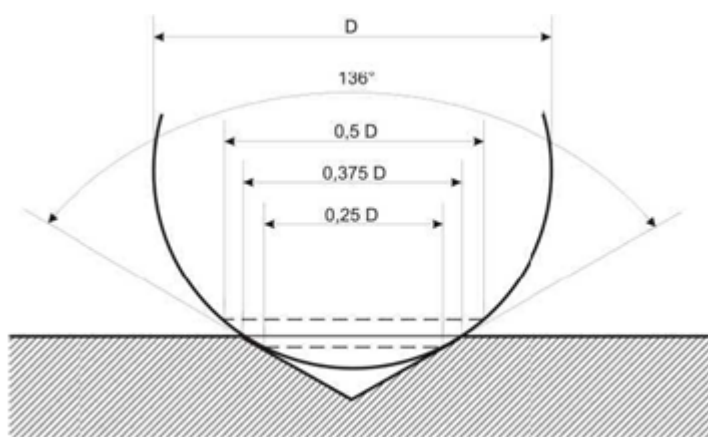
Postupak mjerenja na temelju elastičnog odskoka:

- Shoreova metoda - Zasniva se na principu odskoka utega od površine ispitivanog materijala. Obično se vrše tri mjerenja tvrdoće i to na tri različita mjesta pa se kao mjerodavna veličina uzima njihova srednja vrijednost.

Zajedničko svima postupcima mjerenja jest da su oštećenja na ispitivanim materijalu neznatna, a često se ne mogu niti vidjeti prostim okom i mehaničke karakteristike materijala se uopće ne mijenjaju ili se vrlo malo mijenjaju nakon takvih ispitivanja. Zbog toga se takva ispitivanja svrstavaju u nerazorna ispitivanja. Kod ispitivanja tvrdoće tehničke keramike najčešće se rabe postupci mjerenja utiskivanjem detaljnije opisani u narednim poglavljima.

2.1. Vickersova metoda

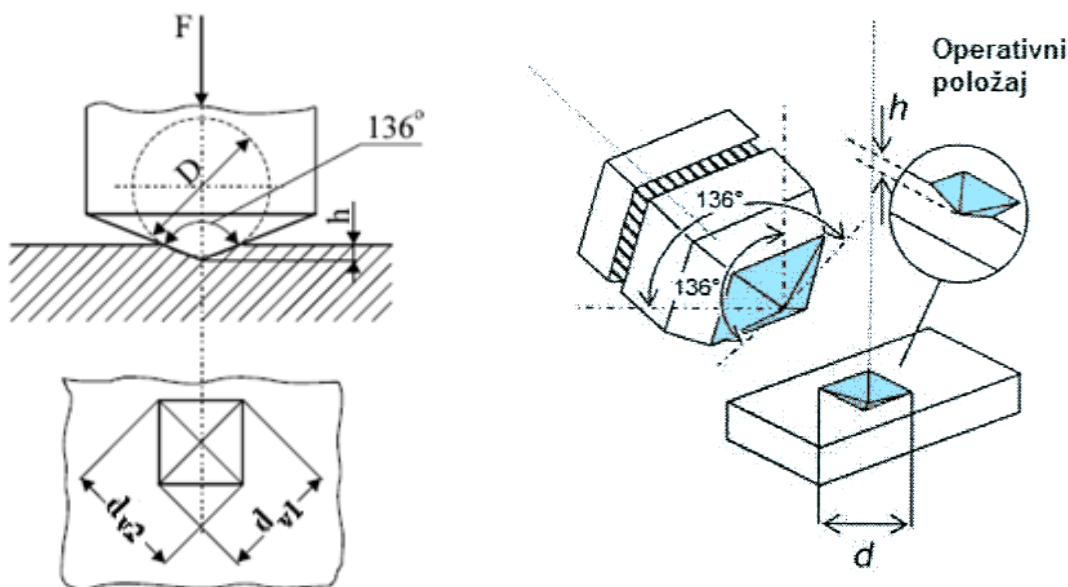
Vickersovom metodom uklonjeni se osnovni nedostaci Brinella, pa je primjenom ove metode moguće mjeriti tvrdoću i najtvrdih materijala, a da pri tom ona nije ovisna o primijenjenom opterećenju. Prvi nedostatak uklonjen je primjenom najtvrdjeg materijala za penetrator, dijamanta, a drugi geometrijom utiskivača. Kod Vickersa je penetrator istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od 136° . Kut od 136° zatvaraju tangencijalne ravnine na Brinellovu kuglicu pri optimalnoj veličini otiska $d_b=0,375 \times D$, *slika 3*.



Slika 3. Grafički prikaz izbora kuta od 136° [3]

Kut od 136° nije odabran slučajno, već zbog činjenice da utiskivanjem penetratora takve geometrije dobivene tvrdoće nisu ovisne o sili utiskivanja. Ovo svojstvo je važno jer se tvrdoća mekih i tvrdih materijala može mjeriti primjenom iste sile, kao što se i tvrdoća istog materijala može mjeriti različitim opterećenjima.

Kod Vickersa se tvrdoća računa na osnovi veličine otiska. Pomoću mjernog mikroskopa potrebno je izmjeriti dijagonale d_{v1} i d_{v2} , kvadratne baze piramide otisnute u materijalu, *slika 4*.



Slika 4. Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode [4]

Po definiciji, tvrdoća po Vickersu jednaka je onoj Brinellovoj, a računa se iz izraza:

$$\text{Vickersova tvrdoća} = \text{Konstanta} \times \frac{\text{Ispitna sila}}{\text{Površina otiska}} \quad (1)$$

gdje konstanta predstavlja recipročnu vrijednost ubrzanja zemljine sile teže:

$$\text{Konstanta} = \frac{1}{g_n} = \frac{1}{9,80665} \approx 0,102 \quad (2)$$

Stoga je tvrdoća po Vickersu HV:

$$HV = \frac{F \times 0,102}{S} \quad (3)$$

gdje je :

F [N] – ispitna sila, a S [mm²] – površina šuplje piramide otisnute u materijalu.

Ako se površina otiska izrazi pomoću dijagonale baze otiska Vickersova tvrdoća slijedi iz izraza:

$$\text{Vickersova tvrdoća} = 0,102 \times \frac{2 F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d_{Vsr}^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d_{Vsr}^2} \quad (4)$$

Primijenjena sila F varira od 49,03 N (5 kp) do 980,07 N (100 kp). U određenim uvjetima može se koristiti i manja sila utiskivanja. Mikrotvrdomjeri koji rade po Vickersovoj metodi raspolažu vrlo malim silama koje se kreću u granicama od 0,09807 N (0,01 kp) do 1,961 N (0,2 kp). Ukoliko se sila utiskivanja kreće u rasponu od 1,961 N (0,2 kp) do uključivo 29,42 N (3 kp), radi se o semi-mikrotvrdoći. Mjerenje semi-mikrotvrdoće provodi se prvenstveno pri ispitivanju tankih uzoraka, te površinskih slojeva i prevlaka. Nadalje, primjenom vrlo malih sila utiskivanja moguće je mjeriti tvrdoću pojedinih zrna (kristala) u strukturi materijala. Tada se radi o mikrotvrdoći. Za mjerenje mikrotvrdoće primjenjuju se opterećenja manja od 1,961 N (0,2 kp). Za mjerenje veličine otiska nije dovoljno mjerno povećalo kao kod Brinella već mjerni mikroskop velikog povećanja. Vrijednosti sila opterećivanja za Vickersovu metodu prikazane su u *tablici 3*.

Tablica 3. Ispitne sile [5]

Konvencionalna tvrdoća ¹⁾		Semi-mikrotvrdoća		Mikrotvrdoća ²⁾	
Oznaka	Ispitna sila F [N]	Oznaka	Ispitna sila F [N]	Oznaka	Ispitna sila F [N]
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807
¹⁾ Mogu se primijeniti ispitne sile i veće od 980,7 N					
²⁾ Ispitne sile za mikrotvrdoću su preporučljive					

U *tablici 4* navedeni su podaci za vrijeme opterećivanja (vrijeme od početka zadavanja sile do punog opterećenja) te vrijednosti brzine približavanja indentora za područje makro-, semi-mikro- i mikrotvrdoće.

Tablica 4. Zahtjevi na ispitni ciklus [6]

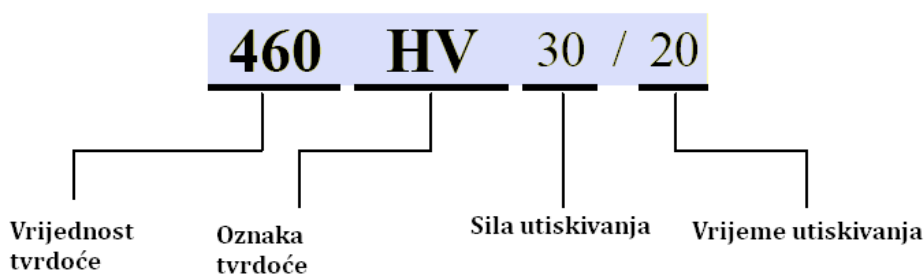
Područje sile F [N]	Vrijeme opterećivanja, s	Brzina približavanja indentora ispitnoj površini mm/s
$F \geq 49,03$	2 do 8	0,05 do 0,2
$1,961 \leq F < 49,03$	≤ 10	0,05 do 0,2
$0,098 \leq F < 1,961$	≤ 10	0,05 do 1

Trajanje punog opterećenja u pravilu iznosi od 10 do 15 sekundi, a iznimno za mekane materijale može biti i dulje.

Vickersova metoda zahtjeva brižljivu pripremu površine te je osim finog brušenja potrebno i poliranje uzoraka. Čistoća površine također može biti jedan od kritičnih faktora. Ukoliko se na površini nalaze masti, oksidi ili prašina, to može uzrokovati značajna odstupanja rezultata; štoviše, ispitni materijal ili referentna pločica se mogu ireverzibilno oštetiti. Debljina ispitnog uzorka također može utjecati na rezultat mjerenja. Što je otisak dublji, to debljina ispitnog uzorka mora biti veća. Minimalna debljina uzorka kod Vickersove metode mora biti barem 1,5 puta duljina dijagonale otiska. Zbog primjene manjih opterećenja dozvoljeni su tanji ispitni uzorci nego kod Brinella gdje se primjenjuju veća opterećenja i time zahtijevaju i veće debljine materijala. Prilikom mjerenja, razmak između otisaka mora biti barem 3 duljine dijagonale otiska, kako bi se izbjeglo mjerenje u već očvrstnutom području. Ovo pravilo vrijedi za čelik, bakar i Cu-legure, dok u slučaju lakih metala, olova i kositra i njihovih legura otisci moraju biti razmaknuti na udaljenost od minimalno 6 dijagonala otiska.

Zbog utjecaja okoline mjerenje se provodi pri temperaturi 10 °C do 35 °C, dok optimalni uvjeti ispitivanja zahtijevaju temperaturu 23 ± 5 °C. Za vrijeme ispitivanja ne smije biti nikakvih vibracija jer one štetno utječu na valjanost postupka mjerenja.

Vrijednost Vickersove tvrdoće ispravno se navodi na sljedeći način:



Ispitivanje tvrdoće po Vickersu propisano je, temeljem Zakona o normizaciji, normom HRN EN ISO 6507-1:2000 [6].

2.1.1. Prednosti i nedostaci Vickersove metode

Prednosti Vickersove metode:

- tvrdoća je neovisna o primijenjenoj sili utiskivanja,
- široki raspon ispitnih sila,
- moguće je mjerenje tvrdoće i najtvrdijih materijala,
- moguće je mjerenje tvrdoće vrlo tankih uzoraka te čak tvrdoće pojedinih zrna (kristala) primjenom male sile utiskivanja,
- jedina je primjenjiva u znanstveno-istraživačkom radu
- mali otisak koji funkcionalno i estetski ne oštećuje izgled površine.

Nedostaci Vickersove metode:

- potreba za mjernim mikroskopom,
- složenija priprema ispitne površine koja uključuje fino brušenje i poliranje.

2.1.2. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Vickersu

Uređaji za mjerenje tvrdoće po Vickersu moraju biti sposobni primijeniti točno određene sile unutar zahtijevanog područja ispitnih sila. Vickersovi tvrdomjeri trebaju zadovoljavati zahtjeve norme HRN EN ISO 6507-2. Na slici 5 prikazana su dva modela Vickersovih tvrdomjera, lijevo stacionarni i desno prijenosni tvrdomjer.



Slika 5. Uređaji za mjerenje tvrdoće po Vickersu [2]

2.2. Rockwellova metoda

Kod Rockwellove metode se za razliku od ostalih metoda mjeri dubina prodiranja penetratora, a ne veličina otiska. Zato se kod ove metode vrijednost tvrdoće direktno očitava na skali tvrdomjera, što čini postupak mjerenja brzim i efikasnim. Kod ove metode upotrebljava se više vrsta penetratora (*slika 6*), a najčešći su :

- dijamantni stožac (engl. "cone") kada se radi o HRC metodi koja se većinom koristi za toplinski obrađene metale te
- kuglica od kaljenog čelika ili tvrdog metala (engl. "ball") – HRB metoda koja se uglavnom rabi za meke i srednje tvrde materijale.



Slika 6. Prikaz kugličnog i dijamantnog penetratora kod Rockwellove metode [7]

Ako je penetrator dijamantni stožac vršni kut iznosi 120° s radijusom zaobljenja od 0,2 mm, a ako se radi o kuglici njen promjer je $1/16''$ (1,5875 mm) ili $1/8''$ (3,175 mm). Različite ljestvice Rockwellove tvrdoće prikazane su u *tablici 5*. One se međusobno razlikuju prema vrsti indentora i primijenjenoj sili predopterećenja i glavnog opterećenja.

Tablica 5. Skale Rockwellove tvrdoće i područje primjene [8]

Oznaka metode	Ispitni materijal
HRA	Tvrđi metali, tanki kaljeni čelici
HRB	Cu-legure, Al-legure, meki čelici, kovani čelik
HRC	Čelik, tvrdi ljevovi i materijali tvrdi od 100 HRB
HRD	Tanki čelici, srednje kaljeni čelici, kovani čelik perlitne strukture
HRE	Željezni ljevovi, Al- i Mg- legure, ležajni materijali
HRF	Žarene Cu-legure, tanke metalne folije
HRG	P i Be bronca, kovani čelik
HRH	Al, Zn, Pb
HRK	Mekani ležajni materijali, polimeri i drugi vrlo mekani materijali
HRM	
HRL	
HRP	
HRR	
HRS	
HRV	

Osim gore navedenih metoda postoje još i skale Rockwellove tvrdoće HR15N, HR30N, HR45N te HR15T, HR30T i HR45T. Rockwellove skale površinske tvrdoće, osobito 45N skala, pogodne su za mjerenje tvrdoće keramike i drugih krhkih materijala. Dok se najtvrdi metali, kao što je npr. martenzitni čelik, obično mjere prema Rockwell C-skali uz ukupno opterećenje od 1471 N većina tehničke keramike je tvrđa nego bilo koji čelik tako da svaki pokušaj utiskivanja indentora silom od 1471 N rezultira lomom materijala. Kod Rockwellove 45N skale primjenjuje se manje opterećenje od “samo“ 441,3 N prilikom kojeg nije toliko izražena pojava pucanja materijala uslijed utiskivanja dijamantnog stošca [31].

Ukupna moguća dubina prodiranja penetratora iznosi 0,2 mm za HRA, HRC i HRD metodu odnosno 0,26 mm za metode HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK ili 0,1 mm kod HRN i HRT metoda i podijeljena je na 100 dijelova (HRA, HRC, HRD, HRN i HRT) ili 130 dijelova (HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK), pa jedinična tvrdoća odgovara dubini od 0,002 mm osim kod metoda HRN i HRT gdje je jedinična tvrdoća determinirana dubinom prodiranja od 0,001 mm.

Iznos Rockwellove tvrdoće određuje se pod djelovanjem predopterećenja, nakon uklanjanja glavnog opterećenja, na temelju dubine prodiranja indentora kako slijedi:

za HRA, HRC i HRD metodu:

$$\text{Rockwellova tvrdoća} = 100 - \frac{h_R}{0,002} \quad (4)$$

ili za metode HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK:

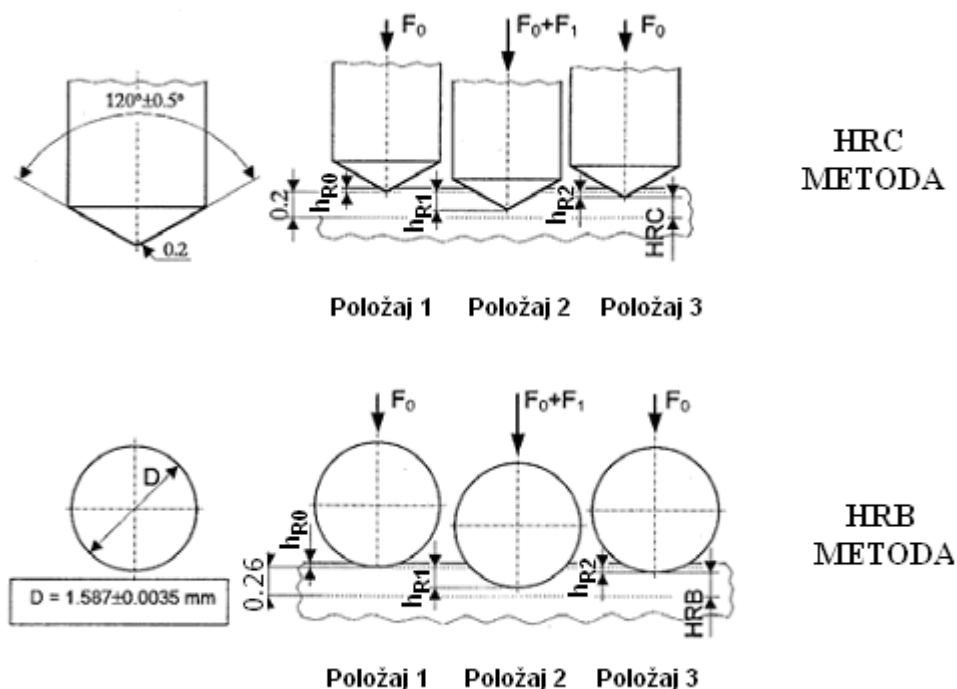
$$\text{Rockwellova tvrdoća} = 130 - \frac{h_R}{0,002} \quad (5)$$

odnosno za HRN i HRT metodu:

$$\text{Rockwellova tvrdoća} = 100 - \frac{h_R}{0,001} \quad (6)$$

gdje je h_R [mm] – dubina prodiranja indentora pod djelovanjem predopterećenja nakon uklanjanja glavnog opterećenja.

Princip mjerenja Rockwellovom metodom sastoji se od 3 koraka kako je prikazano *slikom 7*.



Slika 7. Shematski prikaz postupka mjerenja [9]

Kod HRC metode indentor u obliku dijamantnog stošca utiskuje se u ispitni uzorak pod djelovanjem predopterećenja $F_0 = 98,07$ N, koje nesmije trajati više od 3 s, čime se dobije početna točka od koje se mjeri dubina prodiranja. Nakon toga dodaje se glavno opterećenje F_1 iznosa 1373 N, koje se mora postići bez udara, vibracija ili oscilacija u vremenu ne manjem od 1 s i ne većem od 8 s. Ukupna sila F treba se održavati konstantnom u trajanju od $4 \text{ s} \pm 2 \text{ s}$. Iznos tvrdoće definira dubina prodiranja indentora h_{R2} , nakon uklanjanja glavnog opterećenja F_1 , kada dolazi od povrata stošca uslijed elastičnosti materijala. Skala je okrenuta naopako, pa početnom položaju pripada vrijednost 100, a najvećoj mogućoj dubini prodiranja 0. Razlog tomu je činjenica da se manjoj dubini prodiranja kod tvrdih materijala pridružuje veći broj koji označava višu tvrdoću.

Kod HRB metode (*slika 7*) princip mjerenja je isti samo što se utiskuje kuglica pod djelovanjem predopterećenja $F_0 = 98,07$ N odnosno glavnog opterećenja $F_1 = 882,6$ N, tako da je ukupno opterećenje $F = 980,7$ N

U *tablici 6* prikazane su glavne karakteristike Rockwellovih metoda: oblik i veličina penetratora, sila predopterećenja i glavnog opterećenja, ukupno opterećenje, maksimalna dubina prodiranja utiskivača, te mjerno područje [8].

Mjerenje Rockwellove tvrdoće provodi se pri temperaturi 10°C do 35°C , dok optimalni uvjeti ispitivanja zahtijevaju temperaturu od $23 \pm 5^\circ\text{C}$. Za vrijeme mjerenja ne smiju se javljati vibracije. Ispitni uzorak mora imati obrađenu površinu bez oksida, stranih tvari, premaza (lubrikanata, masti, ulja). Debljina ispitnog uzorka mora biti barem 10 puta veća od konačne dubine otiska za konusni indentor odnosno 15 puta veća u slučaju kugličnog indentora. Razmak između dva susjedna otiska mora biti barem 4 puta veći od promjera otiska (ali ne manji od 2 mm). Udaljenost središta otiska od ruba ispitnog uzorka treba biti barem 2,5 puta veća od promjera otiska (ali ne manja od 1 mm).

Tablica 6. Glavne karakteristike Rockwellovih skala [8]

Oznaka metode	Vrsta penetratora	Predopterećenje F_0 [N]	Glavno opterećenje F_1 [N]	Ukupno opterećenje F [N]	Maksimalna dubina prodiranja [mm]	Mjerno područje
HRA	Dijamantni stožac	98,07	490,3	588,4	0,2	20-88 HRA
HRB	Kuglica D=1,5875 mm	98,07	882,6	980,7	0,26	20-100 HRB
HRC	Dijamantni stožac	98,07	1373	1471	0,2	20-70 HRC
HRD	Dijamantni stožac	98,07	882,6	980,7	0,2	40-77 HRD
HRE	Kuglica D=3,175 mm	98,07	882,6	980,7	0,26	70-100 HRE
HRF	Kuglica D=1,5875 mm	98,07	490,3	588,4	0,26	60-100 HRF
HRG	Kuglica D=1,5875 mm	98,07	1373	1471	0,26	30-94 HRG
HRH	Kuglica D=3,175 mm	98,07	490,3	588,4	0,26	80-100 HRH
HRK	Kuglica D=3,175 mm	98,07	1373	1471	0,26	40-100 HRK
HR15N	Dijamantni stožac	29,42	117,7	147,1	0,1	70-94 HR15N
HR30N	Dijamantni stožac	29,42	264,8	294,2	0,1	42-86 HR30N
HR45N	Dijamantni stožac	29,42	411,9	441,3	0,1	20-77 HR45N
HR15T	Kuglica D=1,5875 mm	29,42	117,7	147,1	0,1	67- 93 HR15T
HR30T	Kuglica D=1,5875 mm	29,42	264,8	294,2	0,1	29-82 HR30T
HR45T	Kuglica D=1,5875 mm	29,42	411,9	441,3	0,1	10-72 HR45T

Primjeri oznaka Rockwellove tvrdoće:

- 59 HRC = tvrdoća po Rockwellu je 59, mjerena prema C skali,
- 60 HRBW = tvrdoća po Rockwellu je 60, mjerena prema B skali sa kuglicom od tvrdog metala,
- 70 HR30N = tvrdoća po Rockwellu je 70, mjerena po 30 N skali sa ukupnom silom od 294,2 N (30 kp),
- 40 HR30TS = tvrdoća po Rockwellu je 40, mjerena po 30T skali sa ukupnim opterećenjem od 294,2 N, s čeličnom kuglicom kao indentorom.

Ispitivanje tvrdoće po Rockwellu propisano je, temeljem Zakona o normizaciji, normom HRN EN ISO 6508-1:2000. [8]

2.2.1. Prednosti i nedostaci Rockwellove metode

Prednosti Rockwellove metode:

- velika brzina mjerenja i jednostavno očitavanje tvrdoće na skali tvrdomjera,
- nije potrebna brižljiva priprema ispitne površine.

Nedostaci Rockwellove metode:

- relativno malo mjerno područje koje za HRC metodu ide od 0 do 100 HRC (teoretski), dok u praksi koristi još manji dio područja, od 20 do 70 HRC.

2.2.2. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Rockwellu

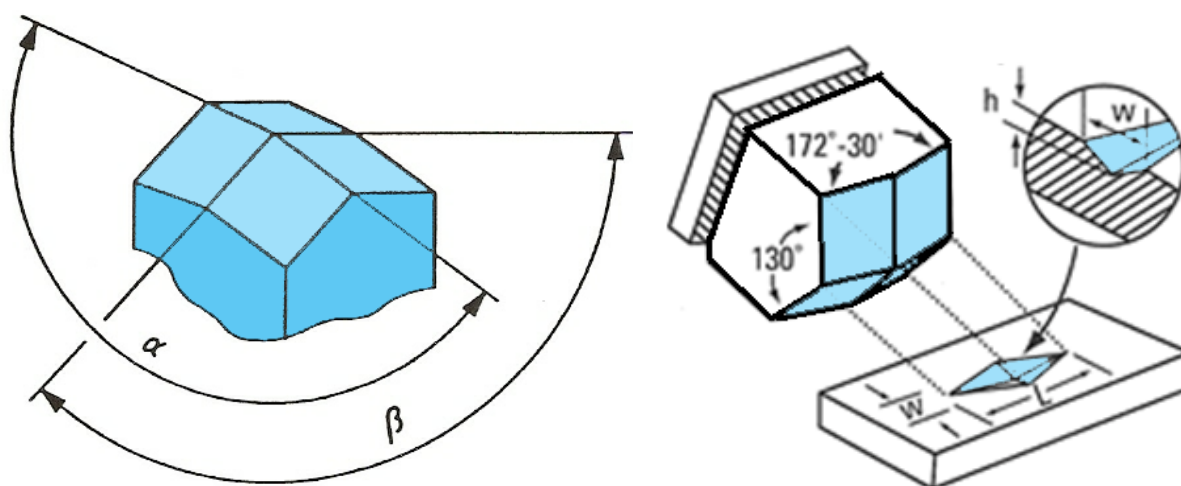
Uređaji za mjerenje Rockwellove tvrdoće moraju biti sukladni normi HRN EN ISO 6508-2. To mogu biti stabilni tvrdomjeri koji se koriste u pogonima za kontrolu kakvoće materijala i primijenjenih postupaka obrade, ali i prenosni tvrdomjeri za mjerenja na terenu, izvan pogona i laboratorija, *slika 8*.



Slika 8. Uređaji za mjerenje tvrdoće po Rockwellu [10] i [11]

2.3. Knoopova metoda

Knoopova metoda nastala je 1969. godine kao inačica Vickersove metode. Kod ove metode utiskivač je dijamantna piramida, ali ne kvadratne već romboidne baze, omjera dijagonala 7:1, koja daje otprilike triput dulje ali pliće otiske, *slika 9*. Knoopovom metodom se uglavnom određuje tvrdoća relativno krhkih materijala poput keramike i stakla, odnosno tvrdoća tankih prevlaka.

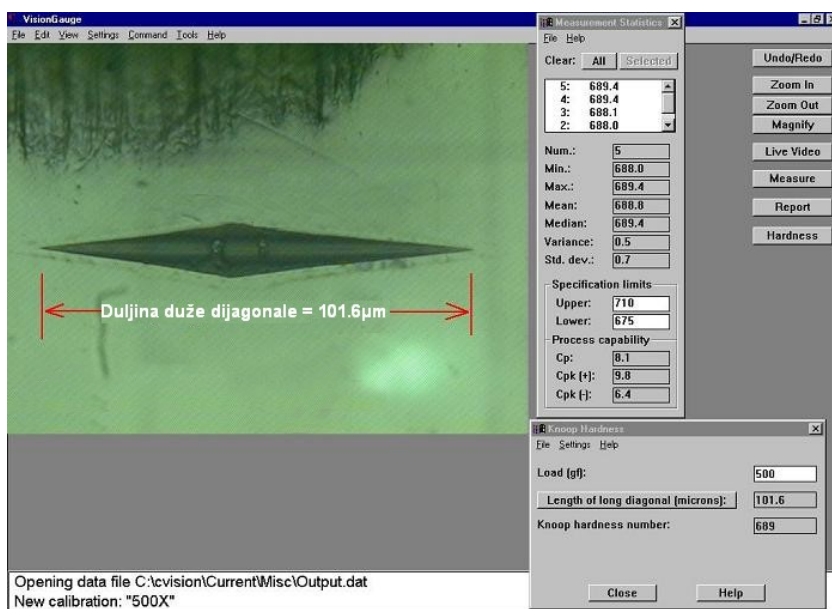


Slika 9. Geometrija penetratora i otiska kod Knoopove metode [12] i [13]

Geometrija dijamantnog utiskivača definirana je kutovima α i β između nasuprotnih ploha koji iznose $172,5^\circ$, odnosno 130° u odnosu na uzdužnu os indentora. Utiskivanje se vrši silom F u rasponu od 0,09807 N (0,01 kp) do 19,613 N (2 kp). Nakon prestanka djelovanja sile potrebno je izmjeriti samo jednu dijagonalu otiska, i to onu dulju.

Ova metoda se preporučuje samo ako je duljina veće dijagonale otiska veća od 0,020 mm. Pošto se primjenjuju relativno male sile utiskivanja otisak je vrlo malen te je potreban je mjerni mikroskop. Mjerni sustav za očitavanje treba imati podjelu od $0,1\mu\text{m}$, a povećanje treba biti takvo da veća dijagonala zauzima barem 25% vidnog polja, ali ne prelazi 75%.

Ukoliko je tvrdomjer povezan sa računalom primjenom odgovarajućih programskih paketa može se vrlo jednostavno i točno očitati veličina dijagonale, *slika 10*.



Slika 10. VisionGauge® HT programski paket za mjerenje Knoopove tvrdoće [14]

2.3.1. Princip mjerenja Knoopovom metodom

Uzorak je potrebno fino pripremiti što uključuje grubo i fino brušenje te naknadno poliranje. Ispitna površina ne smije sadržavati nikakve okside niti masnoće.

Na tako pripremljenom uzorku utiskuje se penetrator pod djelovanjem točno određene sile, *tablica 7*.

Tablica 7. Ispitne sile kod Knoopove metode [12]

Oznaka	Primijenjena sila utiskivanja	
	N	kp
HK 0,01	0,09807	0,010
HK 0,02	0,1961	0,020
HK 0,025	0,2452	0,025
HK 0,05	0,4903	0,050
HK 0,1	0,9807	0,100
HK 0,2	1,961	0,200
HK 0,3	2,942	0,300
HK 0,5	4,903	0,500
HK 1	9,907	1,000
HK 2	19,614	2,000
HK 3	29,42	3,000
HK 5	49,03	5,000
HK 10	98,07	10,000

Vrijeme trajanja opterećenja iznosi od 10 do 15 sekundi. Istekom tog vremena penetrator se podiže i u materijalu ostavlja otisak oblika izduženog romba. Veličina otiska određuje se optičkim mjernim mikroskopom, temeljem mjerenja dulje dijagonale romboidnog otiska. Mjerenja je potrebno provesti uz što manje vibracija.

Knoopova tvrdoća određuje se računski kao omjer ispitne sile i projicirane površine otiska:

$$HK = \text{Konstanta} \times \frac{\text{Ispitna sila}}{\text{Projecirana površina otiska}} \quad (7)$$

Stoga je izraz za Knoopovu tvrdoću:

$$HK = 0,102 \times \frac{F}{c_k d_k^2} = 1,451 \frac{F}{d_k^2} \quad (8)$$

gdje je: F [N] - primijenjena sila utiskivanja,
 c_k – konstanta penetratora koja povezuje projiciranu površinu otiska sa kvadratom
duljine duže dijagonale,
 d_k [mm] – veličina dulje dijagonale otiska.

Konstantna c_k kao funkcija geometrije penetratora slijedi iz izraza:

$$c_k = \frac{\tan \frac{\beta}{2}}{2 \tan \frac{\alpha}{2}} ; (\text{idealno: } c_k = 0,07028) \quad (9)$$

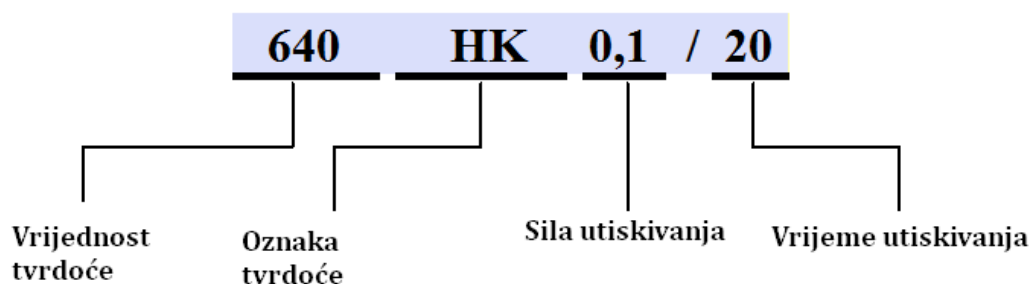
gdje su α i β [°] – kutovi između nasuprotnih ploha indentora.

Ispitivanje se provodi pri okolišnoj temperaturi 23 ± 5 °C. Ako se ispituje izvan propisanog temperaturnog područja to se mora obavezno navesti u izvještaju.

Udaljenost između rubova dva susjedna otiska postrance smještena mora biti najmanje 2,5 puta duljina kraće dijagonale. Za otiske koji su orijentirani tako da leže vrh do vrha minimalna udaljenost treba odgovarati barem jednoj duljini dulje dijagonale. Ako su dva otiska različite veličine, minimalan razmak između njih određuje se na temelju kraće dijagonale većeg otiska. Udaljenost između ruba otiska i kraja ispitnog uzorka treba biti barem 3 puta veća od kraće dijagonale otiska.

Za vrijeme mjerenja ne smije biti vibracija ni udara. Brzina prilaženja indentora mora se kretati u rasponu od 15 $\mu\text{m/s}$ do 70 $\mu\text{m/s}$.

Knoopova tvrdoća navodi se na sljedeći način:



Sila utiskivanja je u kp što odgovara $0,1 \times 9,81$ N, a 20 označava vrijeme utiskivanja u sekundama. Ukoliko je trajanje utiskivanja između 10 i 15 sekundi ono se ne mora posebno navoditi.

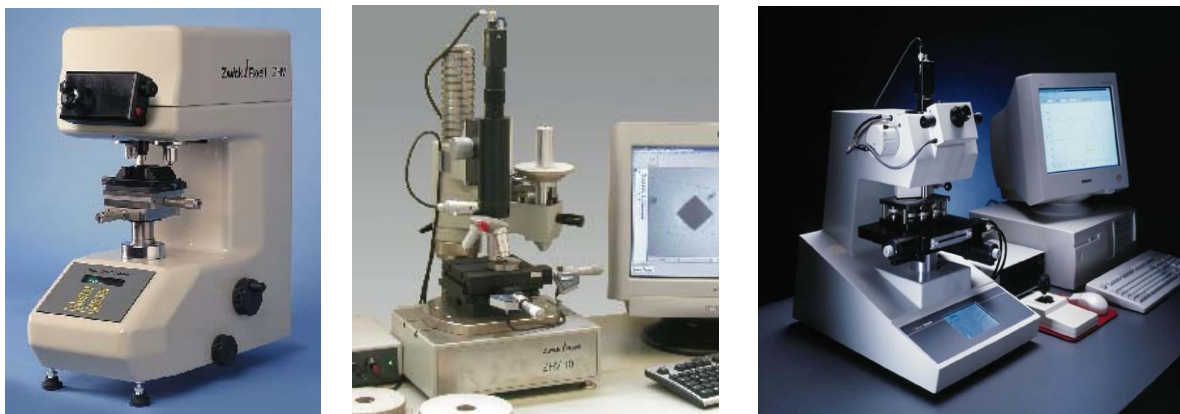
Ispitivanje tvrdoće po Knoopu propisano je normom ISO 4545-1:2005. [12]

2.3.2. Prednosti i nedostaci Knoopove metode

Knoopova metoda, za razliku od Vickersa, osjetljivija je na pripremu površine, ali je manje podložna mjernim pogreškama. Dok se metoda po Vickersu općenito rabi za ispitivanje manjih područja simetričnog oblika, Knoopova metoda je bolja za mjerenje izduljenih područja, vrlo tvrdih i krhkih materijala te vrlo tankih presjeka odnosno tankih površinskih slojeva.

2.3.3. Uređaji za ispitivanje tvrdoće po Knoopu

Tehničke karakteristike Knoopovih tvrdomjera moraju biti usuglašene s normom ISO 4545-2. Slika 11 prikazuje neke primjere Knoopovih uređaja.



Slika 11. Uređaji za mjerenje Knoopove tvrdoće [15]

2.4. Problemi kod mjerenja tvrdoće

Konstrukcija, sastavljanje i karakteristike uređaja za mjerenje tvrdoće, te okolišni uvjeti, vrlo su značajni za pouzdanost dobivenih rezultata. Pravilnim održavanjem i kontroliranjem mjerne opreme, edukacijom osoblja, te uspostavom odgovarajućeg okruženja bitno se smanjuje mogućnost pogrešaka. Ispravno okruženje i smještaj tvrdomjera bitni su faktori koji određuju točnost i valjanost rezultata mjerenja, ali i trajnost samog uređaja.

Kod ispitivanja mikrotvrdoće javljaju se problemi koji se mogu svrstati u tri kategorije: točnost, ponovljivost, korelacija. Točnost je sposobnost instrumenta da se na linearan način može očitati tvrdoća etalonske pločice. Ponovljivost je karakteristika uređaja da pri konstantnom opterećenju ponovljivo iskazuje vrijednosti tvrdoće etalonskog bloka, a korelacija je sposobnost instrumenta da prikaže slične rezultate u odnosu na umjereni instrument ili da dva različita mjeritelja mjere ista utisnuća uz pomoć istog ispitnog uređaja i pri tome postižu slične rezultate.

Značaj mjeritelja u postupku mjerenja tvrdoće također je od velike važnosti. Mjeritelj treba obratiti pažnju na mjesto utisnuća uzimajući u obzir razmak između otisaka i udaljenost od ruba ispitnog uzorka. Zadatak je mjeritelja da predvidi eventualne pogreške, otkloni postojeće i time uspješno provede mjerenje. Ukoliko dva mjeritelja mjere isti otisak vrlo je vjerojatno da neće dobiti istovjetne već samo slične rezultate. Stoga mjeritelji moraju provjeriti sposobnost očitavanja na mjernim pločicama (etalonima) pri optimalnim uvjetima. Pravilno fokusiranje slike bitno je za ostvarenje točnosti i preciznosti. Zamućena slika ne pokazuje stvarnu veličinu utisnuća i time daje krivi podatak o tvrdoći. Većina automatiziranih tvrdomjera danas koristi mogućnost automatskog fokusiranja slike i promjene kontrasta. Iščitavanje rezultata također može predstavljati svojevrsni izvor pogreške. Tako mjera od 32.3 μm lako može postati 33.2 μm .

Upotrebom digitalnih optičkih enkodera i odgovarajućih programskih paketa smanjuju se pogreške uvjetovane veličinom otiska. Digitalne kamere fotografiraju otisak nakon rasterećenja i šalju sliku na računalo gdje se primjenom odgovarajuće programske podrške vrlo jednostavno uz pomoć samo nekoliko naredbi očitava duljina dijagonala otiska, *slika 12*. [16]



Slika 12. Mjerenje dijagonale otiska uz pomoć računala [16]

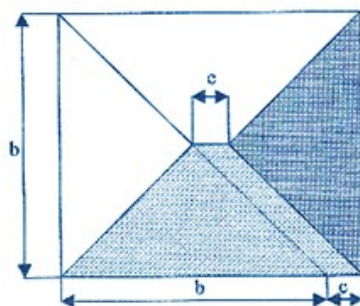
Kod sofisticiranijih programskih paketa računalo ima sposobnost automatski spoznati o kojem tipu otiska odnosno metodi se radi, izmjeriti veličinu otiska te je konvertirati u vrijednost tvrdoće za odabranu metodu [16].

Pogreške pri mjerenju mogu biti uzrokovane i velikim trenjem u sustavu za opterećivanje. Pojavom trenja onemogućuje se ispravno ponavljanje mjerenja.

Jaka iskrivljenost okvira uređaja i sustava koji pridržava ispitni uzorak također mogu uzrokovati stanovite probleme. Odstupanja od 1 do 3 jedinice tvrdoće nisu rijetkost zbog nepravilnog pridržavanja ispitnog uzorka i jakih izobličenja okvira tvrdomjera.

Sustav za opterećivanje mora biti u stanju ostvariti točno određene sile sa zadovoljavajućom točnošću. Ispitni tvrdomjeri moraju biti u stanju postići zadanu silu s tolerancijom od $\pm 1\%$ nazivne vrijednost ukoliko se radi o opterećenjima većim od 1,961 N dok je za manja opterećenja dozvoljeno odstupanje od $\pm 1,5\%$ nazivne sile.

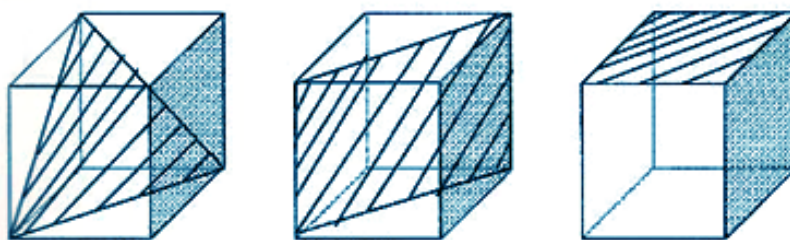
Pogreške mjerenja vrlo često se javljaju i zbog neodgovarajuće geometrije penetratora. Ako npr. kut Vickersove piramide nije 136° već 137° pogreška iznosi 0,34%. Najveća i najčešća pogreška je pojava tzv. krovnog brida na indenteru, koja nastaju ako se pri brušenju sve četiri plohe piramide ne sastaju u jednoj točki, *slika 13.* [5]



Slika 13. Pojava krovnog brida kod Vickersovog indentora [5]

Čistoća ispitne površine je također jedan od važnih faktora pri mjerenju tvrdoće. Ukoliko se na površini nalaze masti, oksidi ili prašina može doći do značajnih odstupanja rezultata; štoviše, ispitni materijal ili referentna pločica mogu se ireverzibilno degradirati.

Položaj i orijentacija ispitne površine osobita je važno kod mjerenja mikrotvrdoće materijala. Kao primjer mogu se navesti kristalne ravnine Al-monokristala koje posjeduju različite tvrdoće, *slika 14*. Najtvrđa je ravnina najgušće zaposjednutosti atomima (111), zatim slijedi dijagonalna ravnina FCC jedinične ćelije oznake (110), a najmekša je ravnina (001) [28]



Slika 14. Kristalne ravnine FCC jedinične ćelije [28]

Utjecaj okoline uglavnom se iskazuje ispitnom temperaturom. Temperatura okoliša može značajno utjecati na rezultate mjerenja tvrdoće, naročito kada se radi o malim otiscima. Shodno odgovarajućim normama, propisano je temperaturno područje od 10 °C do 35 °C, a kontrolirani uvjeti ispitivanja podrazumijevaju temperaturu 23 °C ± 5 °C. [5]

Značajne probleme mogu uzrokovati i vibracije, osobito ako se radi o mjerenju mikrotvrdoće primjenom malih sila utiskivanja kada je svaka pojava vibracija vrlo nepoželjna i štetna. Zahtjevi u pogledu vibracija nisu toliko strogi kod većih ispitnih sila iznad 200 mN. Vibracije uzrokuju dodatno opterećenje, pa je time izmjerena tvrdoća niža od stvarne.

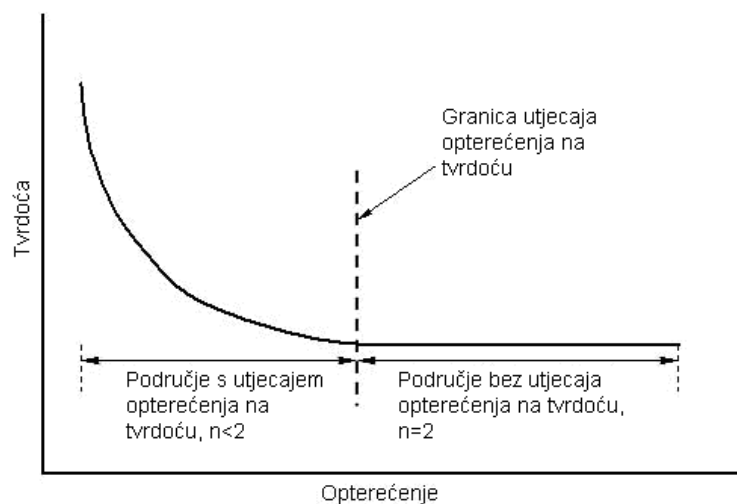
U *tablici 8* prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće na tvrdomjeru položenom na gumenoj podlošci i onom bez podloške.

Tablica 8. Utjecaj vibracija na tvrdoću [5]

Sila F [N]	Bez podloške HV	S podloškom HV
0,0025	9,58	11
0,025	9,88	9,79
0,25	9,48	9,28

2.4.1. Utjecaj opterećenja na tvrdoću

Istraživanja brojnih autora pokazuju da tvrdoća ovisi o opterećenju. Kod većine materijala tvrdoća se smanjuje povećanjem opterećenja [18,19] (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću; eng. "ISE - indentation size effect"), dok kod nekih materijala tvrdoća raste s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću). Utjecaj opterećenja na tvrdoću shematski je prikazan na *slici 15*.



Slika 15. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [20]

Pri vrlo malim opterećenjima "prividna" tvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću) "stvarna" tvrdoća ima konstantnu vrijednost. Prema literaturnim podacima tvrdoća koja ne ovisi o opterećenju odnosi se na "stvarnu" tvrdoću. Utjecaj opterećenja na tvrdoću zamijećen je kod metalnih materijala,

anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.

Postoji nekoliko objašnjenja o porijeklu utjecaja opterećenja na tvrdoću koja se uglavnom temelje na sljedećim pojavama:

- kočenje gibanja dislokacija,
- djelovanje granica zrna,
- elastični povrat nakon rasterećenja,
- otvrdnjavanje materijala tijekom utiskivanja indentora,
- neodgovarajuća rezolucija leća objektiva optičkog mikroskopa,
- pojava zaostalih naprezanja na površini uzorka uslijed brušenja i poliranja.

Danas je poznato nekoliko matematičkih modela koji kvantitativno određuju ovisnost između opterećenja (F) i veličine otiska (d). Neki od tih matematičkih modela su:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

Meyerov zakon je empirički model koji opisuje povezanost između primijenjene sile F i veličine otiska d kojeg ostavi penetrator utiskivanjem u materijal. Vrijednosti Meyerovog indeksa n kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0. Ako je Meyerov indeks $n < 2$ tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju a ako je $n = 2$ onda primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću [21].

Mayerov zakon glasi :

$$F = A \cdot d^n \quad (9)$$

gdje je:

F [N] – primijenjena sila,

A [N/mmⁿ] – konstanta za pojedini materijal,

d [mm] – srednja vrijednost dijagonale otiska,

n – Meyerov indeks.

Često se u opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi i **model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka** kojeg su razvili Li i Bradt [23]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (10)$$

gdje je:

a_1 [N/mm] – koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću (elastičnost),

a_2 [N/mm²] – koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću (plastičnost).

Jednadžba (10) može se transformirati u :

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (11)$$

Gong i suradnici [24] prilagodili su model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na pojavu zaostalih naprezanja na ispitnoj površini. **Modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka** glasi:

$$F = F_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (12)$$

gdje je:

F_0 – konstanta koja se odnosi na zaostala površinska naprezanja nastala uslijed brušenja i poliranja površine,

a_1 [N/mm] – koeficijent vezan uz "prividnu" tvrdoću (elastičnost),

a_2 [N/mm²] – koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdoću (plastičnost).

3. Tehnička keramika

3.1. Uvod

Keramika dolazi od grčke riječi (*keramos*) koja označava glinu za lončarske predmete. Keramički materijali su kompleksni kemijski spojevi koji sadržavaju metalne i nemetalne elemente te su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. U pravilu su oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase te postižu svoja tipična svojstva nakon postupka pečenja, odnosno sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakovima. Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu [24]. To su tvrdi i krhki materijali s malom žilavosti i duktilnosti. Zbog odsutnosti vodljivih elektrona dobri su električni i toplinski izolatori. Imaju visoko talište i veliku kemijsku postojanost na mnoge agresivne medije. Keramika ima negativan predznak temperaturnog koeficijenta električne otpornosti što je glavni pokazatelj granice između metala i keramike.

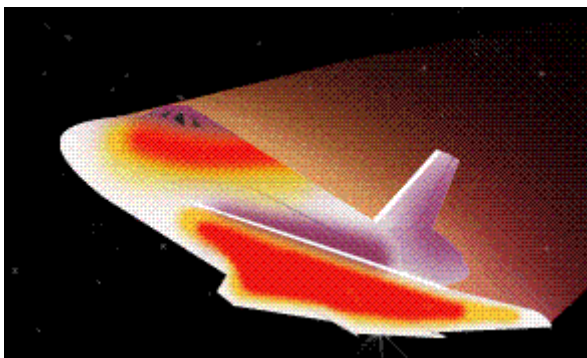
Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu, *slika 16*.



Slika 16. Primjeri primjene tehničke keramike [25]

Najčešće se upotrebljava u elektrotehničkoj industriji, no česta joj je primjena i u automobilskoj industriji, svemirskoj industriji zbog dimenzijske postojanosti na visokim temperaturama, potom u metalurgiji, te zavarivačkoj i toplinskoj tehnici.

Kao vrlo zanimljiv primjer upotrebe keramike može se istaknuti "Space shuttle" čija je površina prekrivena keramičkim pločicama koje štite letjelicu od visokih temperatura pri ulasku u atmosferu, *slika 17*. Ulaskom letjelice u atmosferu pri brzini od 28.000 km/h razvijaju se temperature i do 1800 °C. Toplinski štit od keramičkih pločica uspješno izdržava temperature do 2000 °C i na taj način sprečava prekomjerno zagrijavanje aluminijske oplata [26].



Slika 17. Zaštitni sloj od keramičkih pločica [26]

Zahvaljujući visokoj tvrdoći rezna keramika se također primjenjuje za obradu čelika i drugih tvrdih materijala. Visoka tvrdoća i otpornost na trošenje čine keramiku gotovo savršenim materijalom za izradu strojnih dijelova izloženih abrazivnom mehanizmu trošenja. Najvažniji materijal iz grupe neoksidne keramike je silicij karbidna keramika (SiC) zbog svoje izuzetno široke primjene.

3.2. Razvoj keramičkih materijala

Iskorištavanje keramičkih materijala počelo je već u ranoj povijesti čovječanstva. Pouzdana arheološka istraživanja pokazala su kako se prve keramičke figurice od oblikovljivih keramičkih masa pečene u vatri pojavljuju već prije 24 000 godina. Više od 10 000 godina kasnije, s pojavom ljudskih nastambi, u Mezopotamiji i Indiji javljaju se prvi blokovi opeke. Prije 7 000 do 8 000 godina u srednjoj Europi počele su se izrađivati prve keramičke posude. Razvoj sintetičkih vatrootpornih materijala oko 1550. godine bio je glavni temelj za industrijsku revoluciju i preduvjet za korištenje tehnike taljenja metala i stakla, te za proizvodnju koksa, cementa i keramike.

Početkom druge polovice 19. stoljeća elektrokemika je bila glavni pokretač industrijskog razvoja. Tada su glavni problemi vezani uz električnu izolaciju riješeni uporabom materijala na bazi porculana. Do prijelaza 19. u 20. stoljeće razvoj keramike je imao pretežno empirijski karakter. Znanstvene metode počele su se koristiti tek početkom 20. stoljeća.

S razvojem mikroelektronike javila se potreba za materijalima na temelju aluminijskog oksida. Primjer za to su nosivi materijali za supstrate i kućišta. Osim vrlo dobrih izolacijskih svojstava, malih dielektričnih gubitaka, veće toplinske vodljivosti, veće čvrstoće i otpornosti na toplinske

šokove, važno svojstvo ovih materijala je i mala plinska difuzivnost. Prvi konstrukcijski keramički materijali sastojali su se od aluminijskoga oksida, a kasnije od cirkonijskoga oksida. Krajem 1960-ih godina razvijaju se i koriste materijali s kovalentnom vezom na temelju silicija (silicijev karbid, silicijev nitrid, SIALON itd.).

Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija preoblikovanja, danas se nastoje unaprijediti neka nepovoljna svojstva klasične keramike - krhkost, nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu napuklina, otpornost na toplinski umor i na toplinske šokove.

Usporedo s time proširuje se polje primjene, od uvjeta rada gdje je tehnička keramika ponajprije upotrebljavana - postojanost prema različitim agresivnim medijima i visokim temperaturama te gdje se zahtjeva visoka tvrdoća, ka dodatno mehanički ili tribološki opterećenim dijelovima.

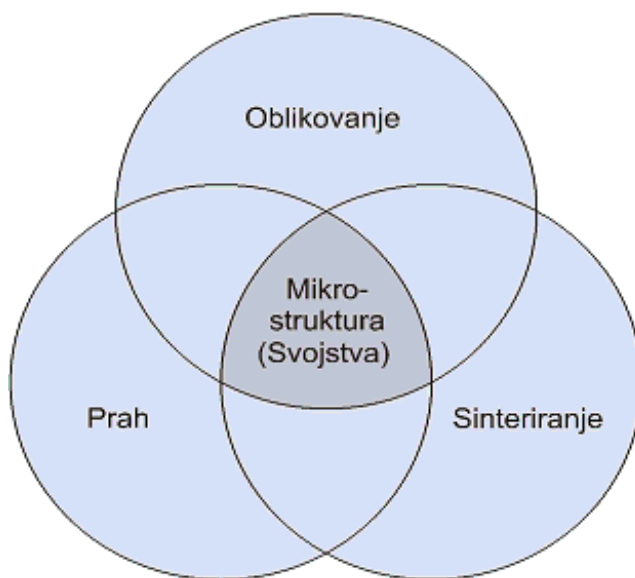
Unatoč velikim ulaganjima u istraživanja, ostaje još niz ozbiljnih problema koji sprečavaju širu primjenu keramike za tipične konstrukcijske dijelove. Principi konstruiranja s keramikom bitno su različiti od onih kod metalnih materijala, a još nije potpuno objašnjeno ponašanje pod djelovanjem udarnog i promjenjivog mehaničkog opterećenja, kao npr. kako utrošiti višak unesene energije a da ne dođe do loma. Nadalje, radi izrazitog utjecaja kvalitete polazne sirovine i tehnoloških parametara oblikovanja na konačna svojstva keramičkih izradaka, dolazi do velikih rasipanja vrijednosti svojstava od nominalnih i općenito različite kvalitete sličnih dijelova.

U svim fazama tehnološkog oblikovanja nužna je brižljiva kontrola, a konačne se pogreške u strukturi - poroznost, mikronapukline i sl. teško otkrivaju postojećim metodama ispitivanja.

Budući da svojstva keramičkih materijala ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturnom stanju ciljanim stvaranjem određenih mikrostrukture danas se nastoje proizvesti keramički materijali točno određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava [24].

3.3. Postupci proizvodnje i obrade tehničke keramike

Odabirom sirovine i postupaka proizvodnje može se bitno utjecati na temeljna svojstva keramičkih materijala, *slika 18*.

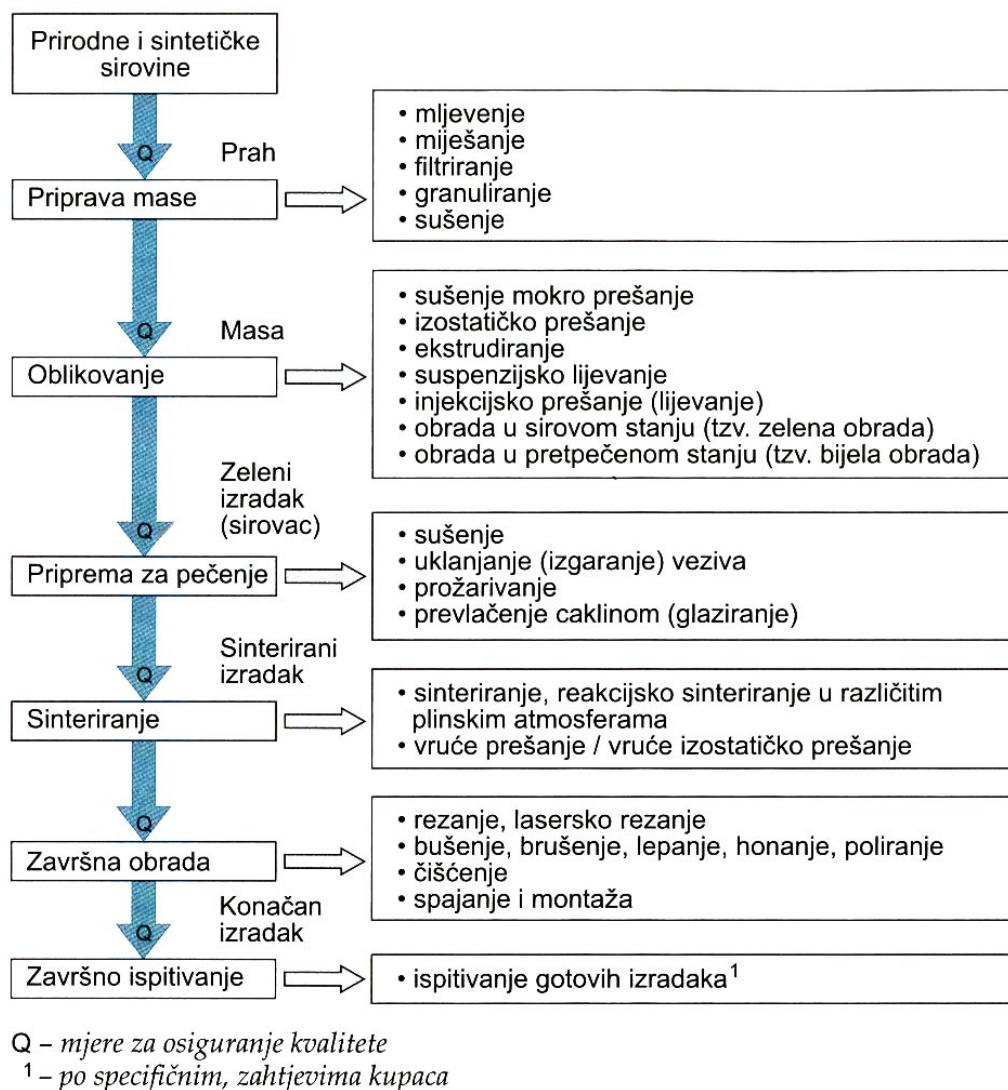


Slika 18. Utjecaji na mikrostrukturu [24]

U složenom procesu proizvodnje, odabir praha, načina oblikovanja i procesa sinteriranja zajedno utječe na stvaranje presudno važne mikrostrukture, a time i željenih svojstava proizvoda.

Postupak proizvodnje tehničke keramike obuhvaća sljedeće faze (*slika 19*):

- priprava mase,
- oblikovanje,
- priprema za pečenje,
- sinteriranje,
- završna obrada,
- završno ispitivanje.



Slika 19. Postupak proizvodnje keramike [24]

3.4. Podjela tehničke keramike

Osnovna podjela dolazi iz njemačke industrije koja dijeli tehničku keramiku prema veličini kristalnog zrna na:

- grubu keramiku (granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm)
- finu (ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom)

U sitnozrnatu keramiku spadaju tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. U grubozrnatu keramiku spada opeka i drugi konvencionalni vatrostalni materijali.

Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni [24]:

- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika,
- inženjerska keramika,
- funkcionalna keramika,
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva. S obzirom da većina tehničke keramike spada u ovu skupinu, naziv visokokvalitetna keramika koristi se kako bi se naglasila razlika u odnosu na tradicionalnu keramiku u koju spadaju posuđe, sanitarna keramika, pločice te raznovrsne građevinske keramike.

Konstrukcijska keramika podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna). Praktično isto značenje ima i **inženjerska keramika**.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste za neku aktivnu funkciju (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici. Elektrotehnika keramiku koristi zbog izolacijskih i

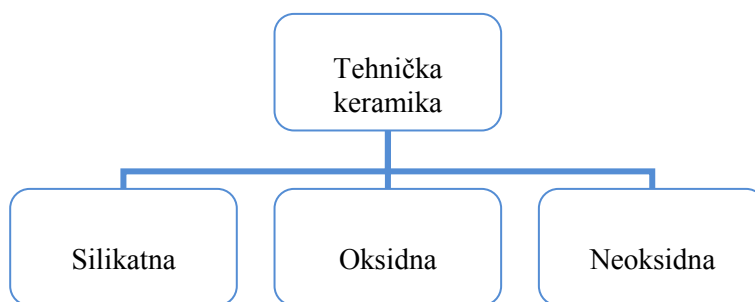
mehaničkih svojstava, a elektronika zbog feroelektričnih, poluvodičkih i supravodičkih svojstava.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica.

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini za različite nadomjeske u ljudskom organizmu (izrada i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu (*slika 20*):

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.



Slika 20. Podjela tehničke keramike prema kemijskom sastavu [24]

3.4.1. Silikatna keramika

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike, sastavljena je uglavnom iz silicija i kisika, dva najzastupljenija kemijska elementa u zemljinoj kori. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine ovih višefaznih materijala su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) kao nosioci silicija. Sinterirani izradak sadrži osim kristalnih faza i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicijev oksid (SiO_2). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja. Silikatna keramika se rabi u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj

tehnicu, u tehnicu visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) te se primjenjuje za izradu elektroinstalacija.

3.4.2. Oksidna keramika

Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se materijal koji se uglavnom sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida ($> 90 \%$). Ovi materijali imaju izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine su proizvedene sintetičkim načinom i imaju visok stupanj čistoće. Pri visokim temperaturama sinteriranja nastaje ujednačena mikrostruktura koja je odgovorna za poboljšana svojstva.

Primjeri jednokomponentnih sustava oksidne keramike:

- aluminijev oksid,
- magnezijev oksid,
- cirkonijev oksid,
- titanov oksid.

Primjeri višekomponentnih sustava oksidne keramike:

- miješana oksidna keramika (npr. aluminijev titanat, olovni cirkonij-titanat),
- kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom).

3.4.3. Neoksidna keramika

U neoksidnu keramiku spadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. Neoksidna keramika u pravilu ima velik udio kovalentnih veza u karbidnim i nitridnim kristalnim strukturama i upravo te kovalentne veze omogućuju primjenu pri visokim temperaturama, osiguravaju velik modul elastičnosti, veliku čvrstoću i otpornost na puzanje te tvrdoću zajedno s dobrom otpornošću na trošenje i koroziju.

Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu:

- silicijev karbid (SiC),
- silicijev nitrid (Si_3N_4),
- aluminijev nitrid (AlN),
- borov karbid (B_4C_3).

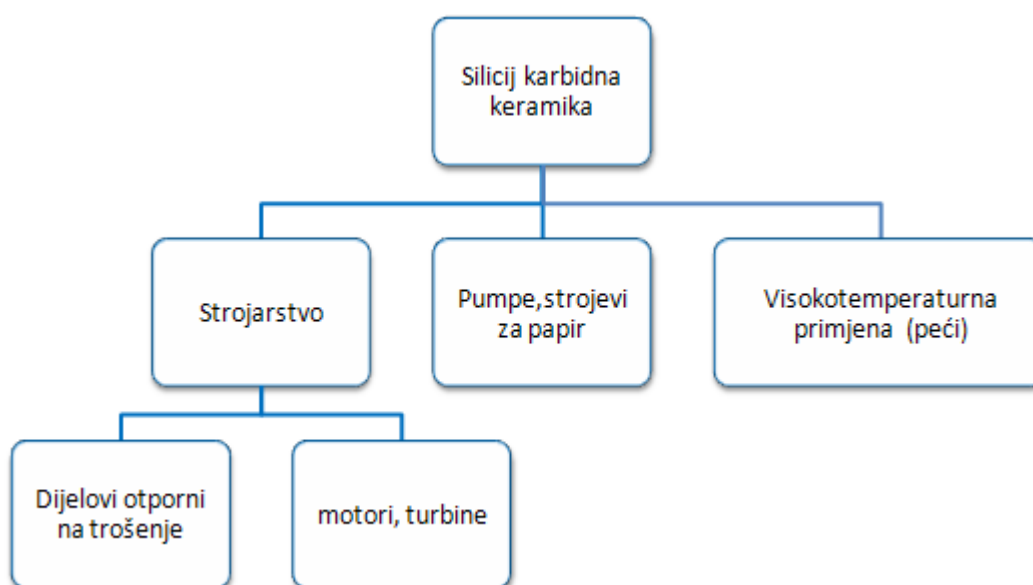
3.4.3.1. Silicij karbidna keramika

Najvažniji predstavnici karbidne keramike su materijali na temelju silicijeva karbida (SiC). SiC keramika primjenjuje se u različitim varijantama, već prema svrsi primjene, ali sve se odlikuju tipičnim svojstvima silicijeva karbida.

Najvažnija svojstva silicijeva karbida jesu:

- velika do vrlo velika čvrstoća,
- korozijska postojanost na izuzetno visokim temperaturama,
- izvanredna mehanička svojstva pri visokim temperaturama,
- otpornost na oksidaciju u području visokih temperatura,
- vrlo dobra otpornost na toplinske šokove,
- mala toplinska rastezljivost,
- vrlo velika toplinska vodljivost,
- velika otpornost na trošenje,
- vrlo velika tvrdoća,
- poluvodička svojstva.

Područje primjene silicij karbidne keramike prikazano je *slikom 21*.

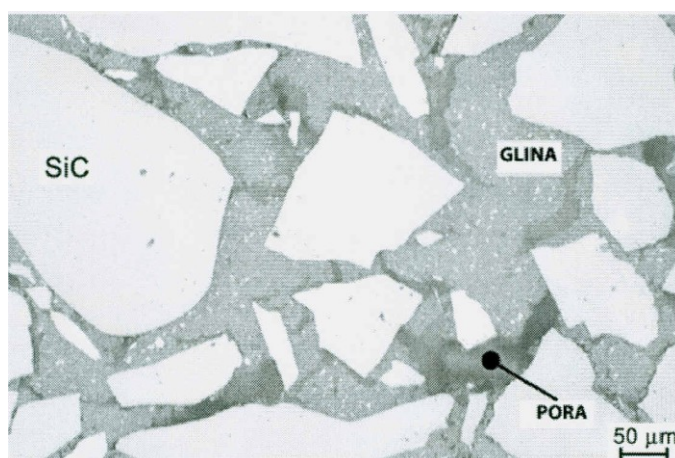


Slika 21. Primjena silicij karbidne keramike

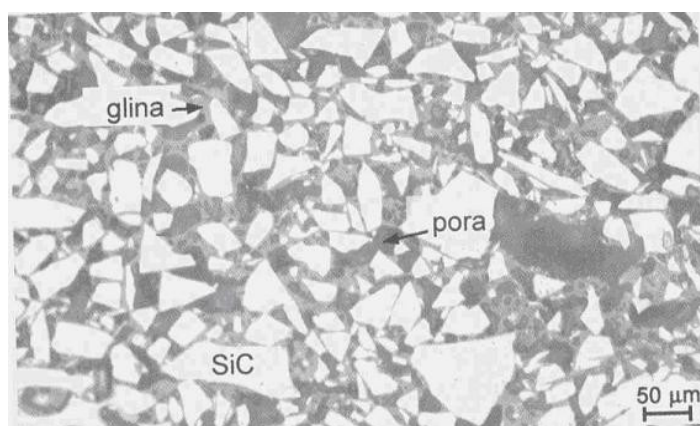
Prema vrsti proizvodnog postupka razlikuju se SiC keramike s vlastitim ili stranim vezama te keramike s otvorenom poroznošću ili guste keramike.

- **SiC s otvorenom poroznošću:**
 - silicijev karbid povezan silikatima,
 - rekristalizirani silicijev karbid (RSIC),
 - silicijev karbid povezan nitridom ili oksinitridom (NSIC).
- **Gusti SiC:**
 - reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISIC),
 - sinterirani silicijev karbid (SSIC),
 - vruće (izostatički) prešan silicijev karbid (HPSIC, [HIPSIC]),
 - silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC).

Silicijev karbid povezan silikatima proizvodi se od krupnih i srednje velikih SiC zrna koje se peku u atmosferi zraka s 5 % do 15 % alumino-silikatne vezivne matrice. Udio SiC daje ovoj keramici vrlo dobru otpornost na promjene temperature što je karakteristično za SiC. Čvrstoća, otpornost na koroziju i ponajprije svojstva na visokim temperaturama određena su silikatnom vezivnom matricom te su zbog toga ta svojstva slabija nego kod neoksidno povezanih SiC keramika. Pri vrlo visokim temperaturama silikatna vezivna matrica počinje mekšati, te pod opterećenjem dolazi do deformiranja materijala. Prednost ove vrste keramike je značajno manji trošak proizvodnje. Tipičan primjer primjene ovog materijala su kalupi u proizvodnji porculanskih tanjura [24].

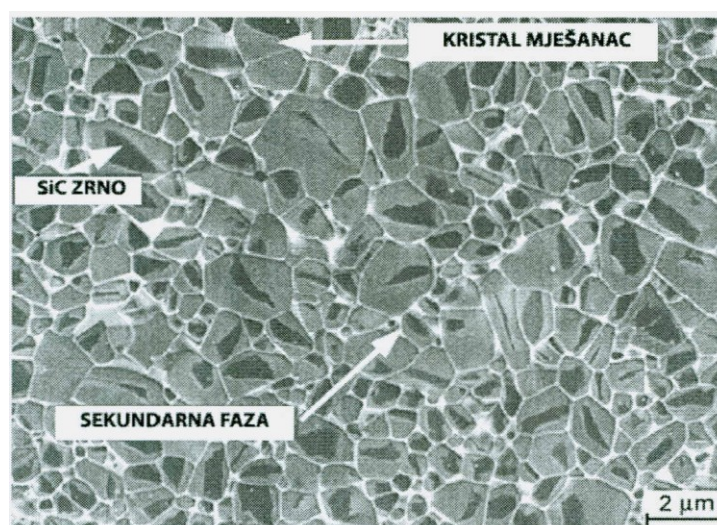


Slika 22. Mikrostruktura gruboznatog silicijeva karbida povezanog silikatima



Slika 23. Mikrostruktura sitnozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima

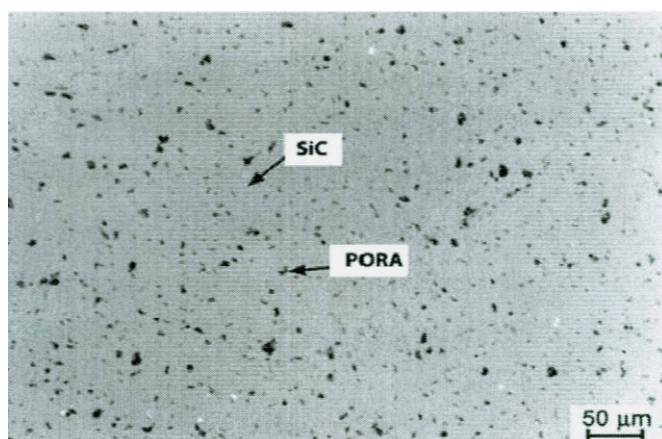
Silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC) je neporozni materijal koji sadrži SiC i oksinitridnu SiC miješanu fazu, kao i sekundarnu oksidnu fazu. Materijal se proizvodi od praha silicijeva karbida i različitih mješavina oksidnih keramičkih prahova na temelju aluminijskog oksida. Dijelovi se kompaktiraju postupkom sinteriranja pod visokim tlakom (20-30 Mpa) i pri temperaturi višoj od 2000°C. Materijal se odlikuje vrlo visokom čvrstoćom i visokom lomnom žilavošću. To se može pripisati sitnozrnatostoj matrici s veličinom zrna < 2 μm kao i činjenici da je materijal gotovo neporozan. Prema mehaničkim svojstvima LPSIC se nalazi između SSIC i visokočvrstog „žilavog“ Si₃N₄. [24]



Slika 24. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze

Silicijev karbid sinteriran bez tlaka (SSIC) proizvodi se od fino mljevenog skupog SiC praha. Prah se miješa s različitim sinter-aditivima a samo sinteriranje se provodi pri temperaturama od 2000 do 2200 °C u atmosferi zaštitnog plina. Varijante ovisno o veličini zrna mogu biti sitnozrnate ($<5\ \mu\text{m}$) i grubozrnate s veličinom zrna do 1,5 mm.

Jedno od značajnih svojstava SSIC je da ima visoku čvrstoću koja ostaje konstantna i pri vrlo visokim temperaturama (oko 1600 °C). Uz to ovi materijali pokazuju korozijsku otpornost na kisele i bazične medije i pri visokim temperaturama, veliku otpornost na promjene temperature, veliku toplinsku vodljivost, veliku otpornost na trošenje i tvrdoću blisku dijamantu. Prema svim ovim svojstvima SSIC se primjenjuje za klizne brtvene prstene u pumpama za lužine, sapnice plamenika izložene visokim temperaturama kao i za pomoćne elemente u procesu pečenja pri vrlo visokim temperaturama.[24]



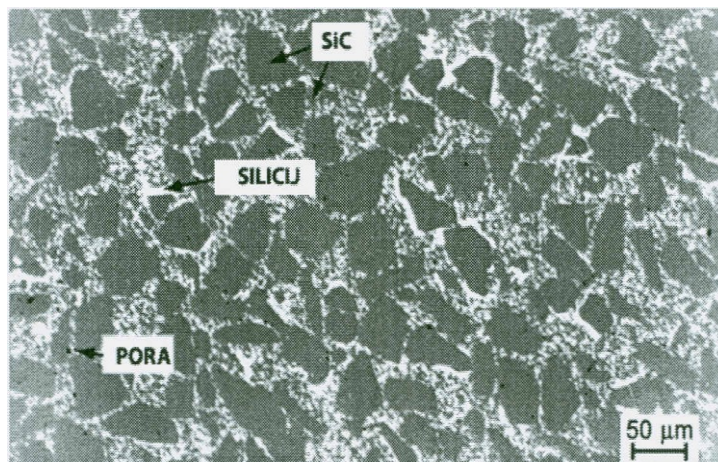
Slika 25. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog bez tlaka



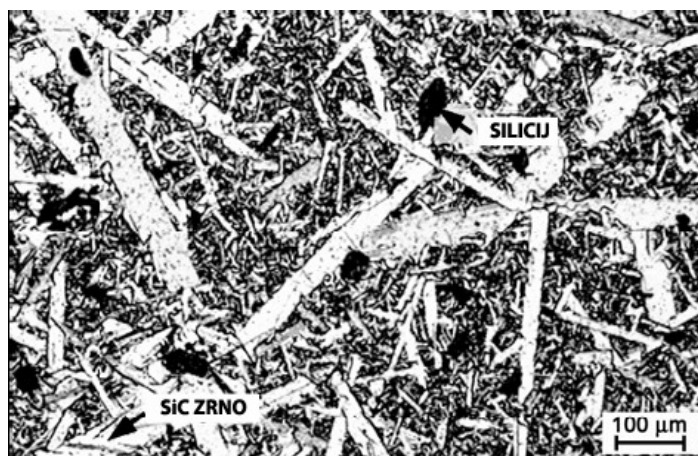
Slika 26. Mikrostruktura gruboznatog silicijeva karbida sinteriranog bez tlaka

Vruće prešan silicijev karbid (HPSIC) i vruće izostatički prešan silicijev karbid (HIPSIC) u usporedbi sa SSIC sinteriranom bez tlaka pokazuju bolja mehanička svojstva. Zbog dodatnog djelovanja tlaka do oko 200 Mpa tijekom procesa sinteriranja HPSIC i HIPSIC su gotovo bez poroznosti. Aksijalna (HP) odnosno izostatička (HIP) tehnika prešanja ograničena je na izradu dijelova relativno jednostavnije geometrije, manjih dimenzija. [24]

Reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISIC) sastoji se od oko 85 % do 94 % SiC i od 15 % do 6 % metalnog silicija (Si). SISIC praktični nema zaostale poroznosti. To se postiže tako da se u izradak od silicijeva karbida i ugljika infiltrira metalni silicij. Reakcijom između tekućeg, odnosno plinovitog silicija i ugljika nastaje SiC matrica a zaostale pore se popunjavaju metalnim silicijem. Prednost ovog postupka siliciranja je da ne dolazi do skupljanja i na taj način se mogu proizvoditi izuzetno veliki dijelovi preciznih dimenzija. Područje primjene SISIC je zbog tališta metalnog silicija ograničeno na 1380 °C. Do te granice SISIC ima vrlo visoku čvrstoću, otpornost na koroziju i trošenje te iznimnu otpornost na promjene temperature. SISIC se koristi za izradu visokooterećenih pomoćnih dijelova u toplinskoj obradi (grede, valjci, potpornji, itd.) i za različite dijelove plamenika za direktno ili indirektno izgaranje (plamene cijevi, rekuperatori, cijevi za zračenje).[24]

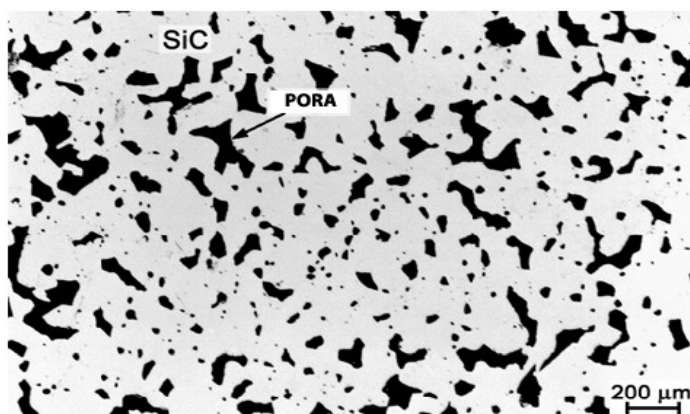


Slika 27. Mikrostruktura reakcijski povezanog silicijeva karbida s infiltriranim silicijem



Slika 28. Mikrostruktura grubozrnatog reakcijski povezanog silicijeva karbida s infiltriranim silicijem

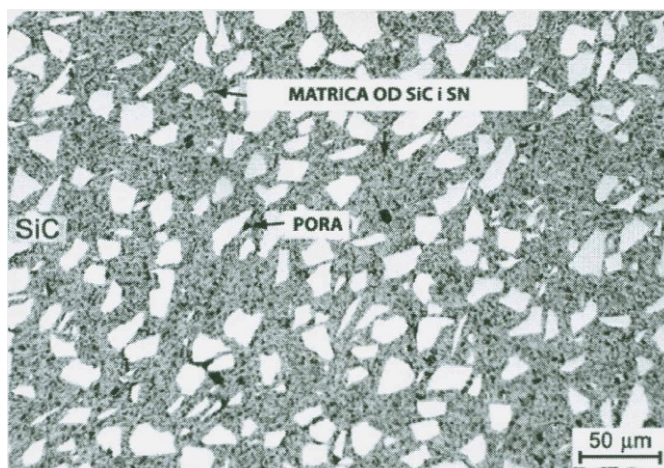
Rekristalizirani silicijev karbid (RSIC) je čisti SiC materijal s otvorenom poroznošću od oko 11 % do 15%. RSIC keramika peče se pri temperaturama od 2300 do 2500 °C pri čemu dolazi do pretvorbe smjese sitnijih i krupnijih SiC zrna u kompaktnu SiC matricu bez pojave skupljanja. Zbog otvorene poroznosti RSIC ima manju čvrstoću od guste neporozne SiC keramike te nije trajnije otporan na koroziju. Primjenjuje se za izradu visokooterećenih pomoćnih nosivih elemenata u postupku pečenja (grede, valjci, ploče, itd.). Maksimalna temperatura primjene je do 1650 °C . [24]



Slika 29. Mikrostruktura rekristaliziranog silicijeva karbida

Silicijev karbid povezan nitridom (NSIC) je kao i RSIC materijal s otvorenom poroznošću od 10% do 15%. NSIC se proizvodi bez skupljanja jer se oblikovani izradci od SiC zrna i silicijeva metalnog praha nitriraju u dušičnoj atmosferi pri temperaturi od 1400 °C. Pri tome se početni metalni silicijev pretvara u Si_3N_4 i stvara vezivnu matricu za SiC zrna. Nakon toga se materijal

izlaže u oksidirajućoj atmosferi iznad 1200 °C i to uzrokuje nastajanje tanke zaštitne oksidacijske prevlake u obliku staklenog sloja. NSIC materijali u odnosu na RSIC imaju oko 100 % veću savojnu čvrstoću te bolju otpornost na oksidaciju te se primjenjuje za izradu visokooterećenih dijelova u postupku pečenja pri visokim temperaturama do 1500 °C. [24]



Slika 30. Mikrostruktura silicijeva karbida povezanog nitridom [24]

3.5. Svojstva tehničke keramike

Mnogostruke mogućnosti primjene keramičkih proizvoda temelje se na specifičnim svojstvima keramičkih materijala koja često nisu dostižna ostalim tehničkim materijalima.

Dobra svojstva su :

- velika tvrdoća,
- velika čvrstoća,
- visoke dopuštene radne temperature,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost, otpornost na kemijske utjecaje bilo koje vrste,
- otpornost na atmosferilije,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala ili velika toplinska vodljivost,
- otpornost na puzanje.

Nedostaci tehničke keramike općenito jesu:

- mala žilavost - visoka krhkost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti svojstava,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

Prema metalnim materijalima, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva (*slika 31*):

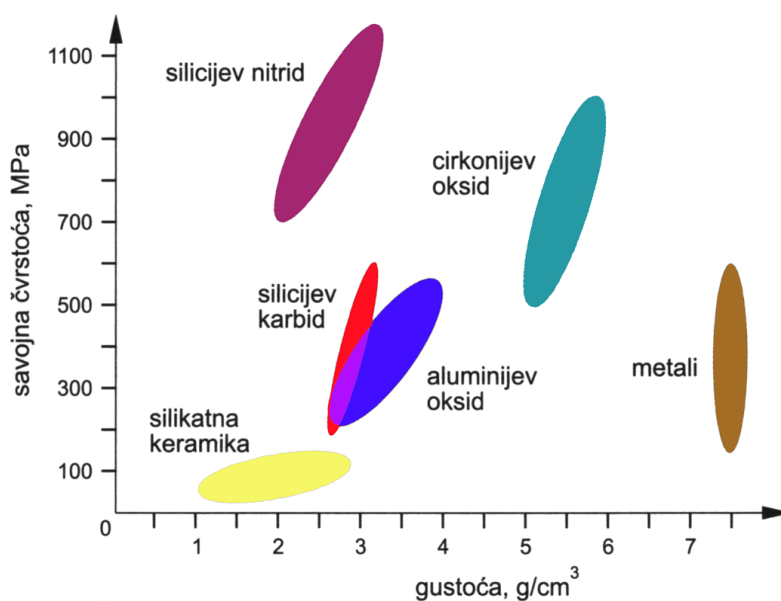
- viša tvrdoća, posebno na povišenim i visokim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim i visokim temperaturama,
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti - krutost,
- niža toplinska i električna vodljivost - bolja izolacijska svojstva,
- viša otpornost trošenju,
- viša kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↑	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↑	↑	↓

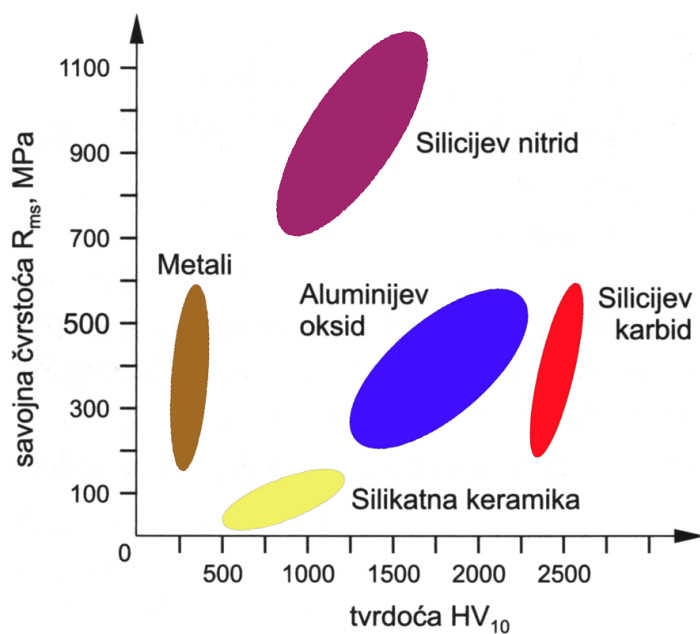
↑ Tendencija k višim vrijednostima ↓ Tendencija k nižim vrijednostima

Slika 31. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera

Na slikama 32 i 33 prikazana je usporedba različitih vrsta keramike u odnosu na metale uzimajući u obzir svojstva kao što su savojna čvrstoća, gustoća i tvrdoća.



Slika 32. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i gustoće



Slika 33. Orijentacijska područja savojne čvrstoće i tvrdoće

3.6. Keramografija

Keramografija je dio materijalografije čiji je zadatak priprema keramografskih uzoraka, istraživanje i vrednovanje mikrostrukture keramičkih materijala. Materijalografija je općenito znanost koja se bavi utvrđivanjem korelacije između strukture i svojstava materijala. Pod pojmom mikrostrukture podrazumijeva se strukturna razina između 0,1 i 100 μm . Područje od približno 100 μm je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Razina strukture veća od 100 μm zove se makrostrukture i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive i golim okom. Mikrostrukture keramike obuhvaća kristalna zrna, sekundarne faze, granice zrna te pore i mikropukotine. Kvalitetna priprema uzorka je osnovni preduvjet da bi keramografska analiza bila uspješna.

Postupci koji su uključeni u pripravu uzorka za keramografiju jesu:

- rezanje uzorka,
- zalijevanje uzorka,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrivanje.

Rezanje je izdvajanje reprezentativnog uzorka iz keramičkog dijela. Rezanje uzorka se provodi na rezačici s diskom koji sadrži abrazivne čestice dijamanta. Broj okretaja diska kreće se između 2000 i 5000 min^{-1} za čvrstu keramiku. Premda keramika nije sklona pregrijavanju kao većina drugih materijala ipak se mora koristiti sredstvo za hlađenje. Keramika mora biti postojana na djelovanje rashladnog medija. Kada je rezanje završeno slijedi čišćenje i sušenje uzorka te ulijevanje u polimernu masu kako bi se olakšalo rukovanje uzorkom i omogućila kvalitetna priprema [27].

Ulijevanje uzorka u polimerni materijal može biti toplo na povišenoj temperaturi do 180 $^{\circ}\text{C}$ i pri tlaku do 4 bara ili hladno uz pomoć dvo ili trokomponentnih sredstava, *slika 34*.



Slika 34. Zalijevanje uzorka

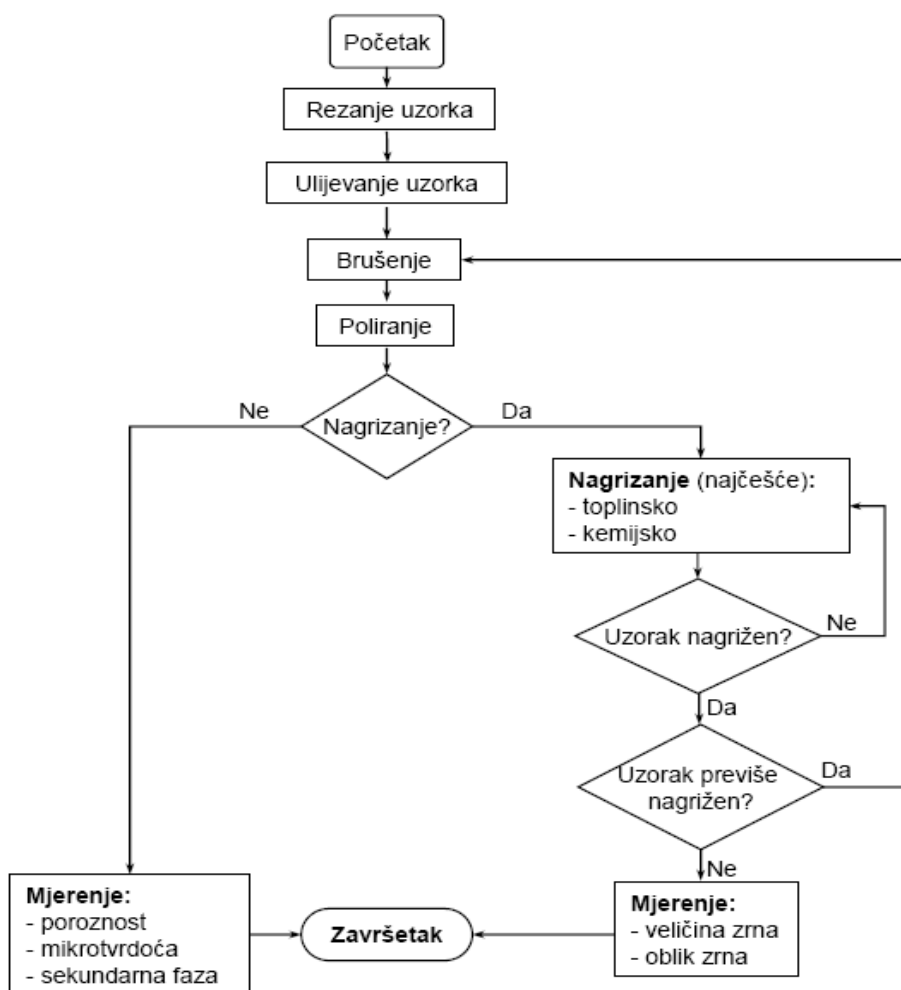
Brušenjem se uklanjaju tragovi rezanja, ravna površina uzorka i uklanjaju nečistoće. Za brušenje se koriste brusni papiri ili brusne ploče s različitom veličinom abrazivnih zrna. Za brušenje većine keramike preporučuju se dijamanti abrazivi, ali također su u uporabi i silicijev karbid te kubični bor nitrid.

Poliranjem se uklanjaju risevi nastali prethodnim brušenjem. Za poliranje se koriste slobodne čestice abraziva suspendirane u sredstvu za podmazivanje nanesene na tkaninu.

Nagrizanjem se otkrivaju i ocrtavaju granice zrne i to omogućava mjerenje ili usporedbu kristala. Najčešće su u uporabi tri metode nagrivanja keramike:

- toplinsko nagrivanje,
- nagrivanje otopinama (kemijsko) i
- plazma nagrivanje.

Tijek pripreme i analize keramografskog uzorka prikazan je na *slici 35*.



Slika 35. Dijagram tijeka pripreme uzorka za keramografiju [27]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Uvod

Za mjerenje tvrdoće tehničke keramike u svrhu istraživanje svojstva uobičajno se koriste Vickersova i Knoopova metoda mjerenja tvrdoće. Oko 60 % sveukupno objavljenih znanstvenih radova u svijetu odnosi se na Vickersovu tvrdoću, a 35 % otpada na tvrdoću po Knoopu. U eksperimentalnom dijelu rada provedena su ispitivanja Knoopove tvrdoće silicij karbidne keramike pod djelovanjem različitih opterećenja utiskivanja indentora.

Danas je opće poznato da se niti jedno ispitivanje pa tako ni mjerenje tvrdoće ne može provesti sa stopostotnom točnošću zbog utjecaja različitih čimbenika uvjetovanih okolinom, ispitnim uzorkom, ljudskim faktorom i samim uređajem za mjerenje. Uz dano vrijeme i sredstva, većina se izvora mjerne pogreške može identificirati i time kvantitativno vrednovati veličina pogreške. Međutim, rijetko ima dovoljno raspoloživog vremena i novčanih sredstva za potpuno određivanje i ispravak mjerne pogreške. Ovaj rad je fokusiran na jednu od dominantnih veličina pri mjerenju tvrdoće, a to je sila utiskivanja indentora koja može varirati od vrlo malih sila pa sve do onih relativno velikih kada slijedi “stvarna” tvrdoća materijala za razliku od “prividne” izmjerene pri nižim opterećenjima. Ovaj problem vrlo često se susreće u praksi što daje još veće značenje pokušaju da se kroz eksperimentalna istraživanja kvantitativno analizira utjecaj opterećenja na tvrdoću ispitivane keramike. Rezultati mjerenja za pet različitih opterećenja uz petnaest ponavljanja statistički su obrađeni te tabelarno i dijagramski prikazani s ciljem da se što kvalitetnije prikaže korelacija između primijenjene sile utiskivanja i izmjerene tvrdoće silicij karbidne keramike.

4.2. Priprema SiC uzorka

Sva ispitivanja su provedena na uzorku silicij karbidne keramike dobavljenom iz tvrtke Applied Ceramics Inc., Fremont, Kalifornija, SAD. Prema deklaraciji tvrtke Applied Ceramics ispitivana SiC keramika ima sljedeća svojstva [19]:

- boja: crna
- gustoća: 3,00 - 3,20 g/cm³,
- savojna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 375 - 634 MPa,
- tlačna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 2500 - 7125 MPa,
- tvrdoća: 23,0 - 28,5 GPa,
- maksimalna temperatura uporabe: do 1400 °C,
- otpornost na toplinske šokove (ΔT): 350 - 500 °C,
- specifična toplina pri sobnoj temperaturi: 0,15 cal/g°C,
- toplinska vodljivost pri sobnoj temperaturi: 60 - 250 W/m°K,
- koeficijent linearnog toplinskog širenja: $3,5 - 5,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

4.2.1. Zalijevanje uzoraka

Za zalijevanje uzoraka korištena je masa tvrtke Applied Ceramics pod nazivom „Duro Fix – 2 Kit“, koja ima vrijeme skrućivanja 9 do 11 min. Masu je potrebno miješati približno 1 min, zatim se uzorak zalijeva i nakon skrućivanja vadi iz kalupa i ispire u vodi.

4.2.2. Brušenje

Brušenje se odvija u dvije faze. U prvoj fazi se rabe dijamantne brusne ploče sljedećih granulacija:

- grit 220 – 65 μm ,
- grit 600 – 20 μm .

Druga faza brušenja radi se pomoću brusnih papira (SiC) finoće 1200, 2400 i 4000 gdje trajanje brušenja po jednom brusnom papiru iznosi oko 1 min. Jednim brusnim papirom mogu se brusiti najviše dva uzorka. Poslije faze brušenja slijedi poliranje.



Slika 36. Brušenje uzorka

4.2.3. Poliranje

Poliranje se odvija po stupnjevima i to u obavezno dva stupnja i trećim po potrebi.

1. Stupanj

- poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 6 μm ,
- podloga DP-Mol,
- lubrikant BLUE,
- vrijeme do 5 min ovisno o veličini uzorka.

2. Stupanj

- poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 3 μm ,
- podloga DP-Mol
- lubrikant BLUE,
- vrijeme do 5 min ovisno o veličini uzorka.

3. Stupanj

Ovaj stupanj provodi se ukoliko se poliranjem sa drugim stupnjem nije dobila dovoljno glatka površina uzorka.

- poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 1 μm ,
- podloga OP Chem,
- vrijeme od 2 do 5 min.



Slika 37. Poliranje uzorka

Poslije svakog stupnja poliranja potrebno je uzorak dobro oprati vodom. Na ovako pripremljenom uzorku provedena su mjerenja Knoopove tvrdoće.

4.3. Plan eksperimenta

Plan eksperimenta je sljedeći:

- mjerenje tvrdoće silicij karbidne keramike metodama HK 0.5; HK 1; HK 3; HK 5 i HK 10,
- obrada i analiza dobivenih rezultata,
- kvantificiranje ovisnosti između primijenjenog opterećenja i tvrdoće SiC keramike.

Ispitivanje tvrdoće provedeno je uz pet različitih opterećenja utiskivanja Knoopove piramide kako je navedeno u *tablici 9*.

Tablica 9. Sila utiskivanja indentora

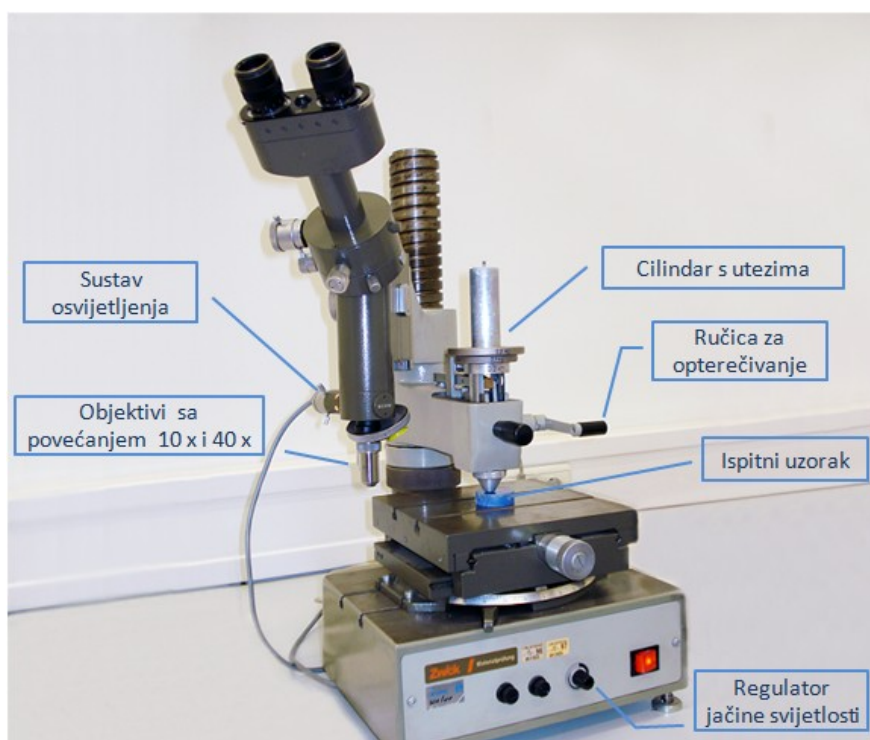
Metoda	Opterećenje [N]
HK 0,5	4,90
HK 1	9,81
HK 3	29,42
HK 5	49,03
HK 10	98,07

Za svaku od razmatranih sila načinjeno je petnaest otisaka i izmjerena njihova dulja dijagonala na temelju koje je računskim putem određena vrijednost Knoopove tvrdoće.

Sva mjerenja su obavljena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

4.4. Postupak mjerenja

Za potrebe ispitivanja tvrdoće korišten je Zwickov tvrdomjer na *slici* 38. Karakteristike tvrdomjera navedene su u *tablici* 10.



Slika 38. Tvrdomjer Zwick

Tablica 10. Osnovne karakteristike tvrdomjera

Proizvođač	Zwick (Njemačka)
Tip	3212001
Serijski broj	115696
Metoda mjerenja	Analogna
Masa	oko 50 kg
Dimenzije	600 x 400 x 350
Vrijeme utiskivanja	0...30 sek
Maksimalna visina mjernog uzorka	300 mm
Sila utiskivanja	od 0,09807 N do 98,067 N
Povećanja	100 : 1 / 400 : 1

Tvrdomjer se sastoji iz tri osnovna dijela:

1. **radni stol** - na koji se postavlja ispitni uzorak; uzorak je moguće učvrstiti pomoću dva utora koja se nalaze na stolu; mikrometarskim vijcima ostvaruje se pozicioniranje radnog stola, a time i uzorka u x i y smjeru; također je moguće i zakretanje radnog stola za određeni kut
2. **sustav za opterećivanje** - služi za direktno zadavanje sile utiskivanja indentora pomoću niza utega poznatih masa; moguća su različita opterećenja u rasponu od 0,09807 N do 98,067 N
3. **svjetlosni mjerni mikroskop** - koristi se za mjerenje veličine otiska; posjeduje binokular povećanja 10 puta te dva objektiva povećanja 10 odnosno 40 puta tako da je ukupno povećanje 100 ili 400 puta; sustav osvjetljenja opremljen je sa 6V/10W FLEMENT lampom uz kontrolu jačine svjetlosti.

Sustav za opterećivanje i mjerni mikroskop čine jednu cjelinu vezanu za stup tvrdomjera te ih je moguće vertikalno pomicati odnosno zakretati lijevo/desno čime je omogućeno izoštravanje slike odnosno utiskivanje indentora u ispitni uzorak i potom mjerenje veličine otiska.

Na *slici 39* prikazan je niz utega za zadavanje opterećenja kod ispitivanja makrotvrdoće i semi-mikrotvrdoće. Njihova masa redom iznosi: 0,1 kg, 0,2 kg, 0,5 kg, 1 kg, 2 kg i 5 kg. Kombinacijom utega moguće je postići različite sile utiskivanja. Maksimalno opterećenje je 98,067 N i ono odgovara težini svih utega ukupne mase 10 kg.



Slika 39. Utezi za opterećivanje

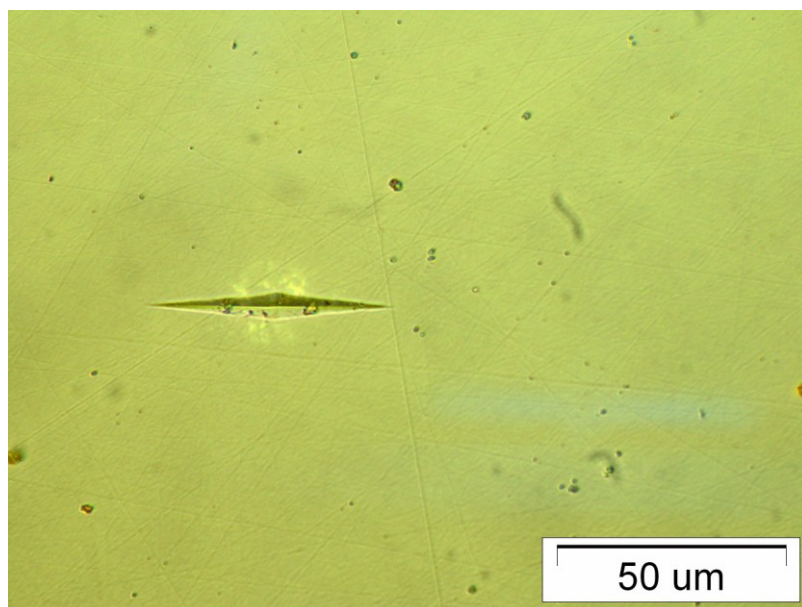
Opterećenje se proizvodi postavljanjem utega na cilindar koji je povezan sa ručicom za zadavanje opterećenja. Sami mehanizam za opterećivanje s cilindrom (bez utega) i indenterom teži 200 grama. Ako se žele manja opterećenja za ispitivanje mikrotvrdoće postoje dodatni utezi malih masa koji se postavljaju na mehanizam u obliku vage da bi se djelomično poništila osnovna masa od 200 grama i na taj način proizvele vrlo male sile utiskivanja.

Princip mjerenja je sljedeći :

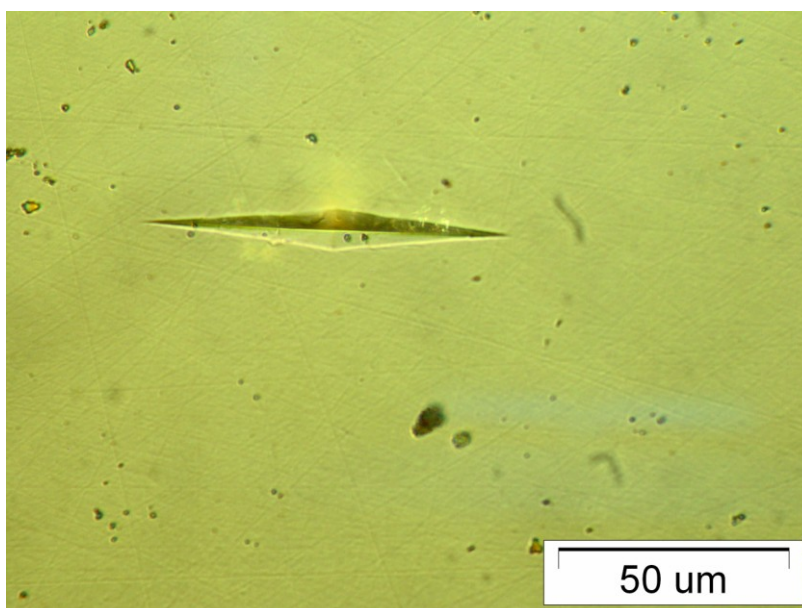
- pozicioniranje i učvršćivanje ispitnog uzorka,
- postavljanje kombinacije utega odgovarajuće mase,
- izoštravanje slike površine ispitnog uzorka na mjernom mikroskopu,
- odabir mjesta utiskivanja na kojem se mjeri tvrdoća,
- pomicanje sustava za opterećenje u kranji lijevi položaj tako da indenter dolazi iznad ispitnog uzorka,
- utiskivanje dijamantne piramide laganim spuštanjem ručice za opterećivanje,
- nakon izvršenog utiskivanja sustav za opterećenje se pomiče u krajnji desni položaj, a mjerni mikroskop pozicionira iznad uzorka,
- pronalaženje slike otiska i prema potrebi dodatno izoštravanje slike,
- promjena objektiva njihovim zakretanjem kod premalog ili prevelikog povećanja pri kojem veličina otiska nije razmjerna vidnom polju,
- postavljanje donjeg vrha otiska na jednu od nepomičnih linija mjerne skale,
- očitavanje broja punih polja između linija pokrivenih otiskom (vrijednost "a"),
- dovođenje najbliže pomične linije koja se nalazi ispod gornjeg vrha otiska na sam vrh,
- očitavanje vrijednosti "b" na horizontalnoj mjernoj skali,
- računanje veličine dijagonale otiska na temelju očitanih vrijednosti "a" i "b",
- izračun tvrdoće materijala na temelju veličine dijagonale otiska.

4.5. REZULTATI ISPITIVANJA

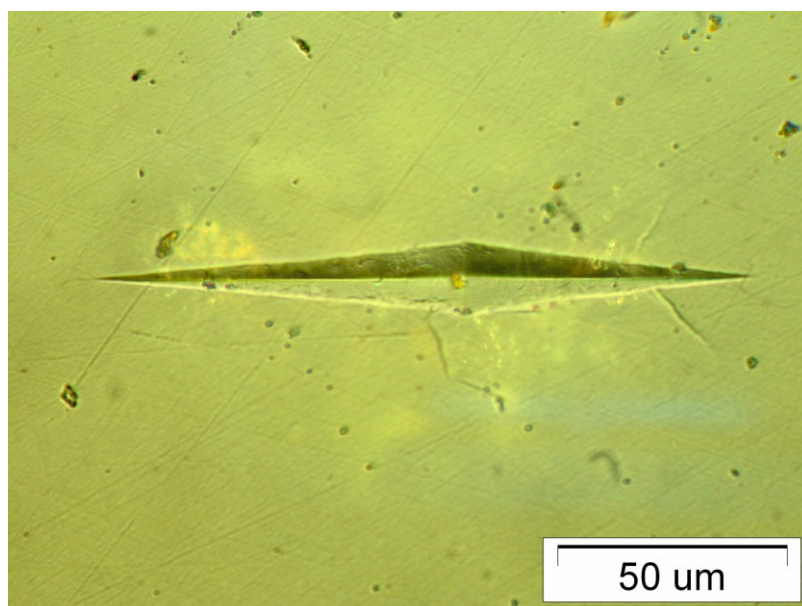
Na slikama 40, 41, 42, 43 i 44 prikazani su otisci dijamentne piramide snimljeni nakon utiskivanja Knoopovog indentora silom od 4,90 N; 9,81 N; 29,42 N; 49,03 N i 98,07 N (metode: HK 0,5; HK 1; HK 3; HK 5; HK 10).



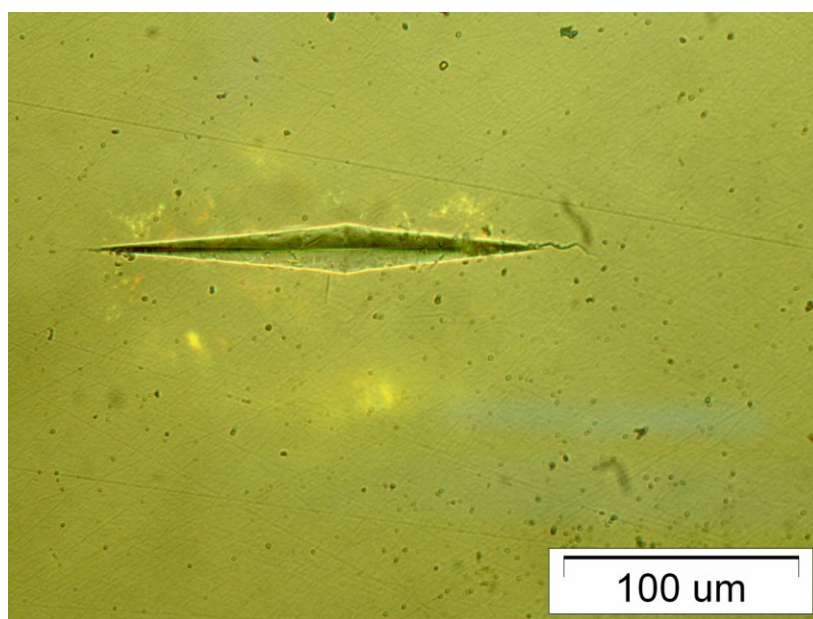
Slika 40. Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 0,5



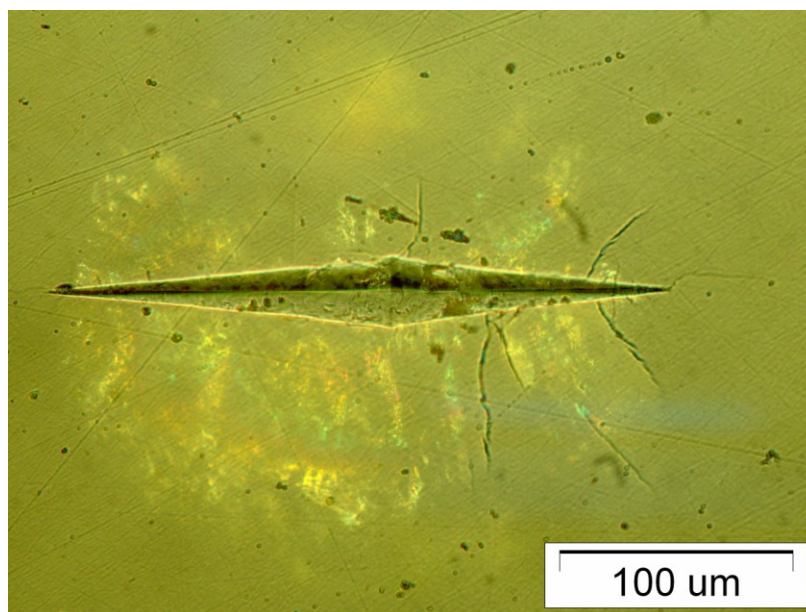
Slika 41. Otisak dijamentne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 1



Slika 42. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 3



Slika 43. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 5



Slika 44. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće metodom HK 10

Utiskivanjem penetratora u materijalu nastaju otisci oblika šuplje piramide. Duljina duže dijagonale otiska d izmjerena je uz pomoć optičkog mikroskopa i na temelju jednadžbe (8) određene su vrijednosti Knoopove tvrdoće.

Rezultati izmjerenih dijagonala i tvrdoće kao i standardna devijacija prikazani su u *tablicama 11-15*.

Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 0,5

Broj mjerenja	HK 0,5	d [μm]
1	2629	52,00
2	2660	51,70
3	2681	51,50
4	2723	51,10
5	2619	52,10
6	2696	51,35
7	2650	51,80
8	2585	52,45
9	2629	52,00
10	2734	51,00
11	2645	51,85
12	2686	51,45
13	2750	50,85
14	2718	51,15
15	2670	51,60
Srednja vrijednost	2672	51,59
Standardna devijacija	47,0	0,45

Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 1

Broj mjerenja	HK 1	d [μm]
1	2432	76,50
2	2442	76,35
3	2464	76,00
4	2461	76,05
5	2487	75,65
6	2442	76,35
7	2491	75,60
8	2464	76,00
9	2340	78,00
10	2442	76,35
11	2385	77,25
12	2445	76,30
13	2487	75,65
14	2452	76,20
15	2388	77,20
Srednja vrijednost	2441	76,36
Standardna devijacija	41,9	0,66

Tablica 13. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 3

Broj mjerenja	HK 3	d [μm]
1	2117	142,0
2	1923	149,0
3	2308	136,0
4	2159	140,6
5	2255	137,6
6	2274	137,0
7	2141	141,2
8	2274	137,0
9	2059	144,0
10	2274	137,0
11	2209	139,0
12	1872	151,0
13	2025	145,2
14	2093	142,8
15	2117	142,0
Srednja vrijednost	2140	141,4
Standardna devijacija	131,6	4,49

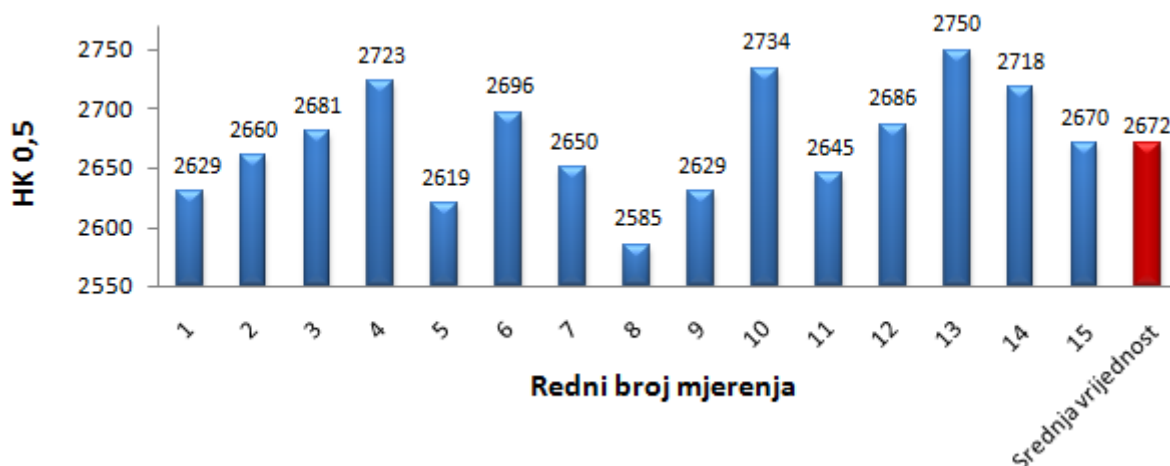
Tablica 14. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 5

Broj mjerenja	HK 5	d [μm]
1	2048	186,4
2	2111	183,6
3	1950	191,0
4	1833	197,0
5	2176	180,8
6	2013	188,0
7	2181	180,6
8	2215	179,2
9	2056	186,0
10	2034	187,0
11	2157	181,6
12	2074	185,2
13	2176	180,8
14	2148	182,0
15	2129	182,8
Srednja vrijednost	2087	184,8
Standardna devijacija	102,2	4,71

Tablica 15. Rezultati mjerenja tvrdoće po Knoopu, metoda HK 10

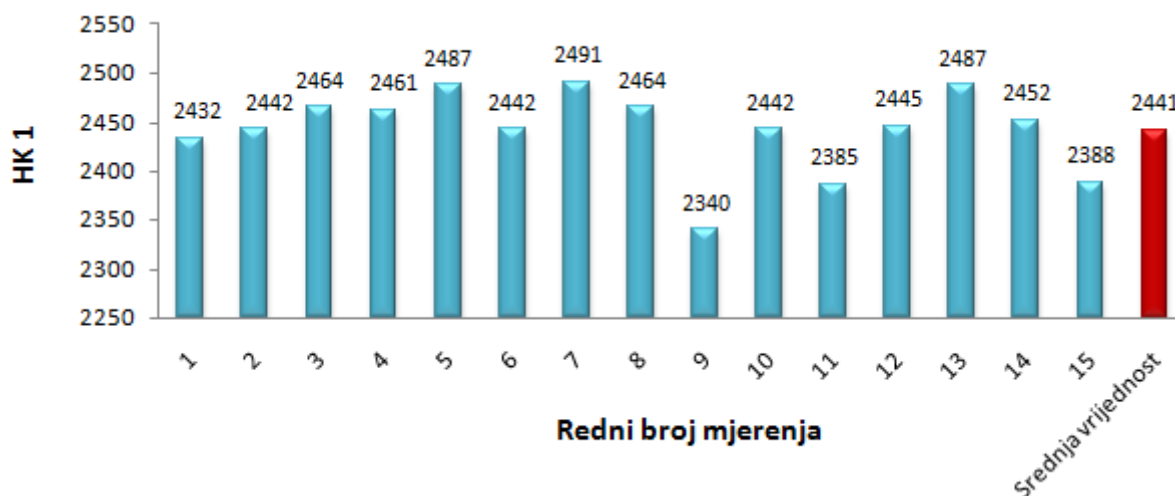
Broj mjerenja	HK 10	d [μm]
1	2023	265,2
2	2026	265,0
3	2054	263,2
4	1967	269,0
5	2042	264,0
6	2020	265,4
7	2042	264,0
8	2039	264,2
9	2029	264,8
10	1952	270,0
11	2017	265,6
12	2011	266,0
13	2033	264,6
14	2057	263,0
15	2023	265,2
Srednja vrijednost	2022	265,3
Standardna devijacija	28,8	1,92

Rezultati mjerenja se mogu i dijagramski prikazati kao što je vidljivo na *slikama 40 - 44* koje prikazuju pojedinačne tvrdoće izmjerene u petnaest ponovljenih mjerenja pri određenoj sili utiskivanja indentora. Kod metode HK 0,5 i opterećenja 4,90 N (*slika 45*) vrijednosti tvrdoće kreću se u rasponu od 2585 do 2750 HK, a srednja tvrdoća iznosi 2672 HK. Najveće odstupanje od aritmetičke sredine zabilježeno je kod osmog mjerenja (3,26 %).



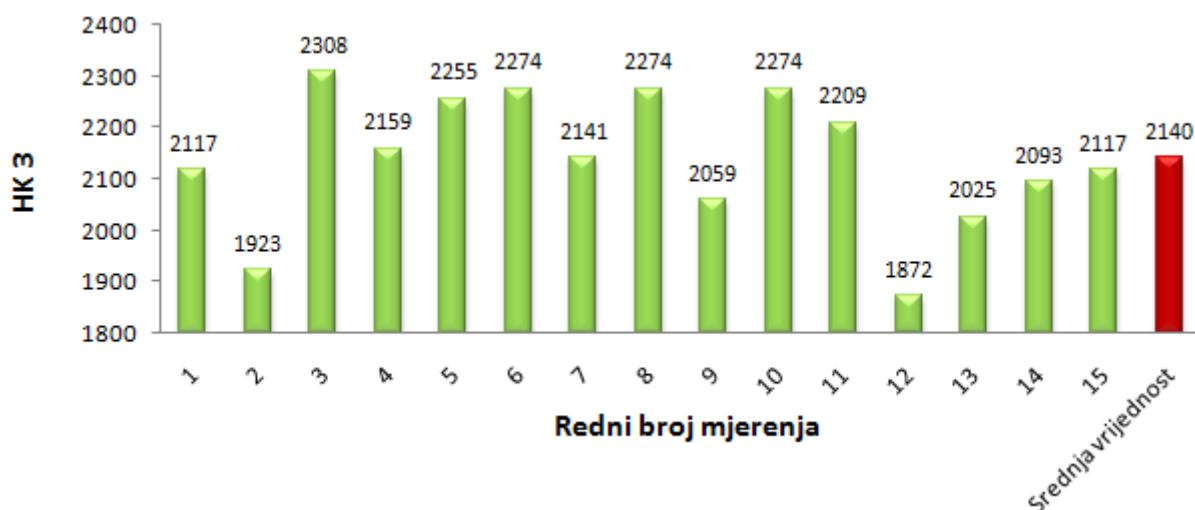
Slika 45. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 0,5

Za opterećenje 9,81 N, metoda HK 1, vrijednosti izmjerene tvrdoće su niže nego kod metode HK 0,5 te variraju u granicama od 2340 do 2491 HK, aritmetička srednja vrijednost iznosi 2441 HK (*slika 46*) a najveće odstupanje iznosi 4,18 % (deveto mjerenje).



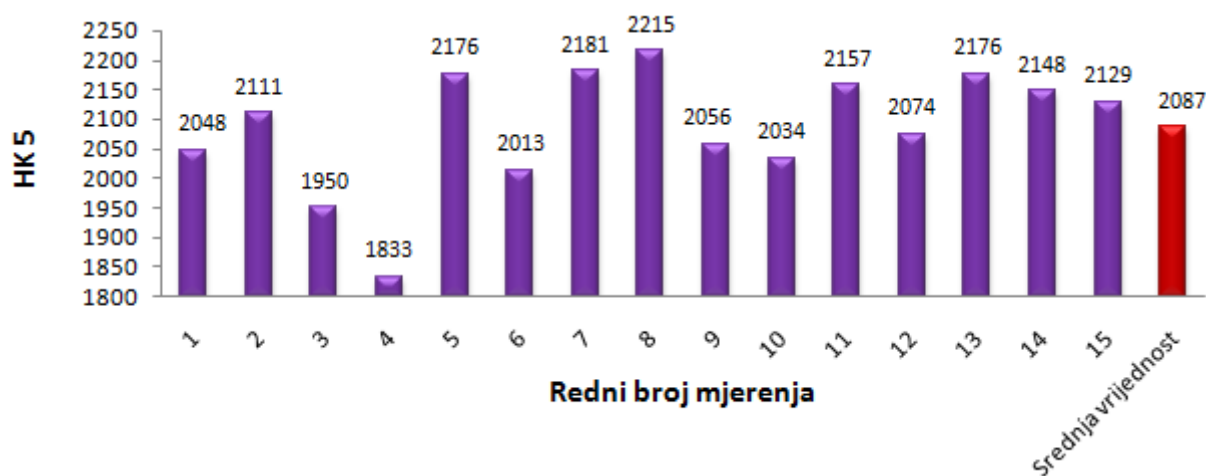
Slika 46. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 1

Povećanjem opterećenja na 29,42 N, metoda HK 3, (*slika 47*) i dalje je prisutan trend smanjenja tvrdoće te su izmjerene vrijednosti u području od 1872 do 2308 HK dok je srednja vrijednost 2140 HK. Kod ove metode se javlja najveće rasipanje rezultata mjerenja čak 12,52 % u odnosu na srednju vrijednost.



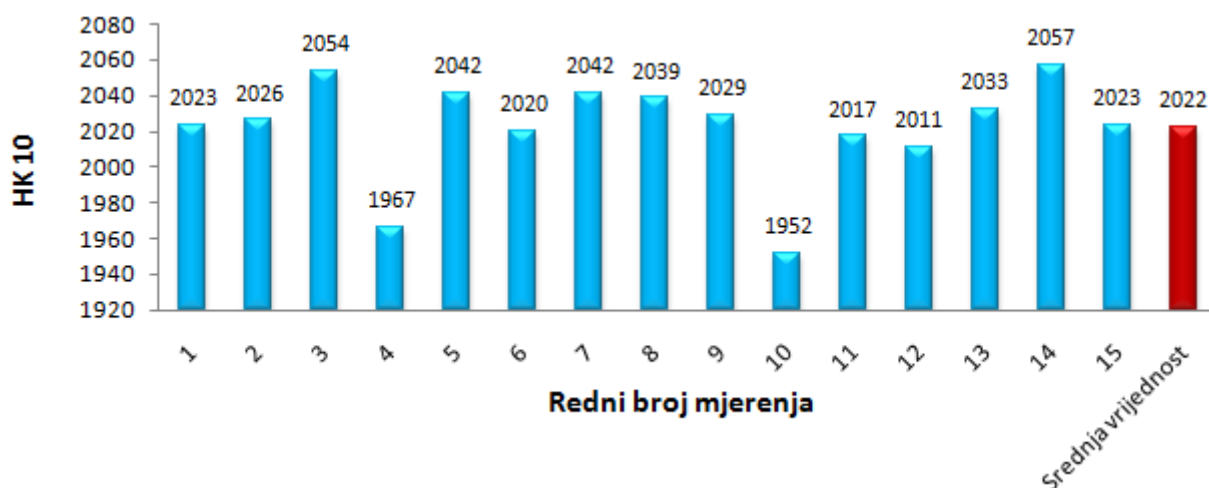
Slika 47. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 3

Kod metode HK 5 i opterećenja od 49,03 N (*slika 48*) također dolazi do smanjenja tvrdoće u odnosu na niža opterećenja ali je taj pad nešto slabijeg intenziteta. Izmjerene vrijednosti tvrdoće variraju od 1833 do 2215 HK dok srednja vrijednost iznosi 2087 HK. Odstupanje od srednje tvrdoće i dalje je veliko, 12,17 % za četvrto mjerenje.



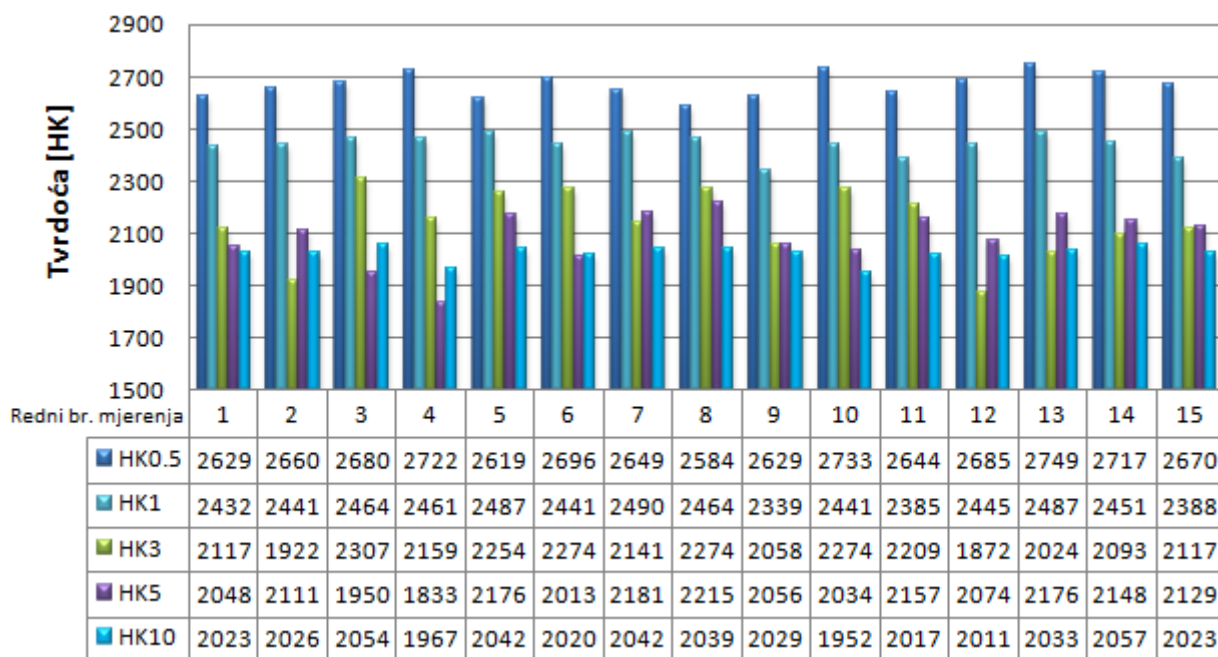
Slika 48. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 5

Ispitivanje tvrdoće silom utiskivanja indentora od 98,07 N (metoda HK 10) izmjerene vrijednosti tek su neznatno niže nego kod prethodne metode HK 5. Pojedinačne tvrdoće kreću se u području od 1952 do 2057 HK, a aritmetička srednja vrijednost je 2022 HK (*slika 49*). Odstupanje pojedinačnih rezultata od srednje tvrdoće maksimalno iznosi 3,46 % (deseto mjerenje).



Slika 49. Grafički prikaz rezultata mjerenja tvrdoće metodom HK 10

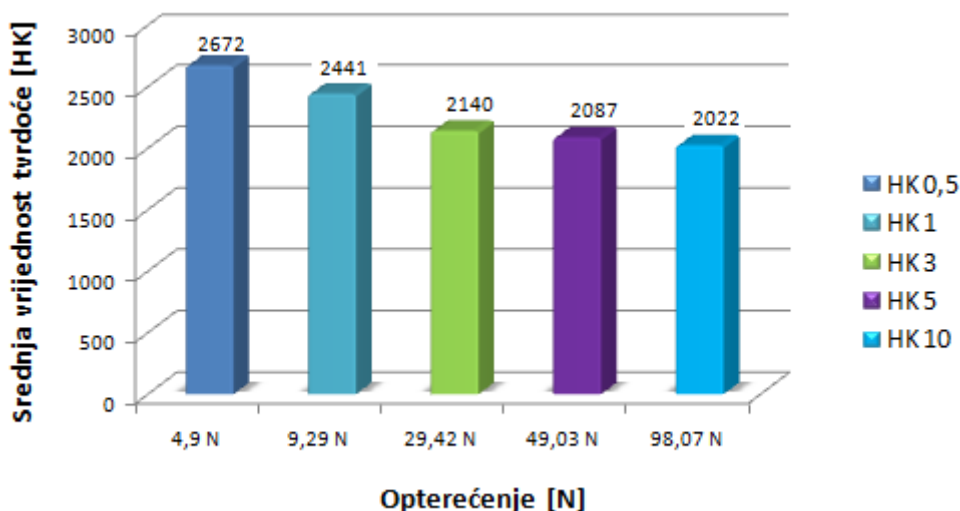
Na *slici 50* skupno su prikazani svi rezultati mjerenja za pet različitih opterećenja.



Slika 50. Skupni prikaz rezultata mjerenja tvrdoće

4.6. ANALIZA REZULTATA

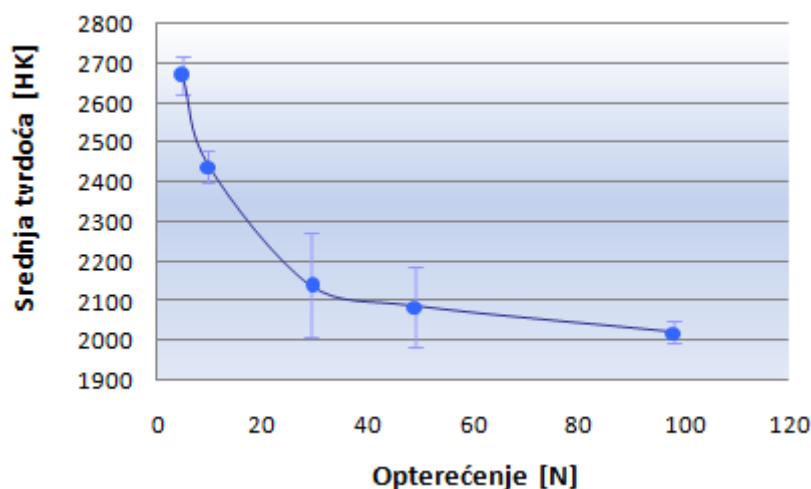
Na *slici 51* prikazane su srednje vrijednosti tvrdoće dobivene kroz petnaest mjerenja za odgovarajuće opterećenje. Jasno je vidljivo da su pri većim opterećenjima vrijednosti tvrdoće niže.



Slika 51. Grafički prikaz srednjih vrijednosti tvrdoća za različita opterećenja

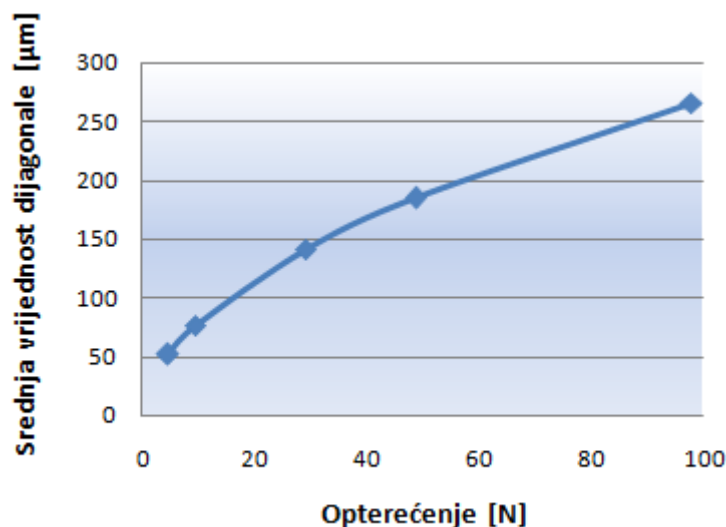
Povećanjem opterećenja od 4,90 N (HK 0,5) na 9,81 N (HK 1) vrijednost tvrdoće prosječno se smanjuje za 231 HK. Daljnjim porastom opterećenja sa 9,81 N (HK 1) na 29,42 N (HK 3) tvrdoća pada za 301 HK. Za još veća opterećenja pad tvrdoće se usporava, što je evidentno ako se usporede sile 29,42 N (HK 3) i 49,03 N (HK 5) kada se tvrdoća smanjuje za samo 53 jedinice. Taj trend se nastavlja i dalje te se za najveće opterećenje 98,07 N (HK 10) mjeri tvrdoća niža za 65 HK u odnosu na vrijednosti izmjerene pri 49,03 N (HK 5).

Na *slici 52* dijagramski je prikazana ovisnost između Knoopove tvrdoće SiC keramike i primijenjenog opterećenja. Također je prikazano i standardno odstupanje rezultata mjerenja. Zamijećeno smanjenje tvrdoće s povećanjem opterećenja općenito je poznato kao utjecaj opterećenja na tvrdoću.



Slika 52. Tvrdoća silicij karbidne keramike u ovisnosti o opterećenju

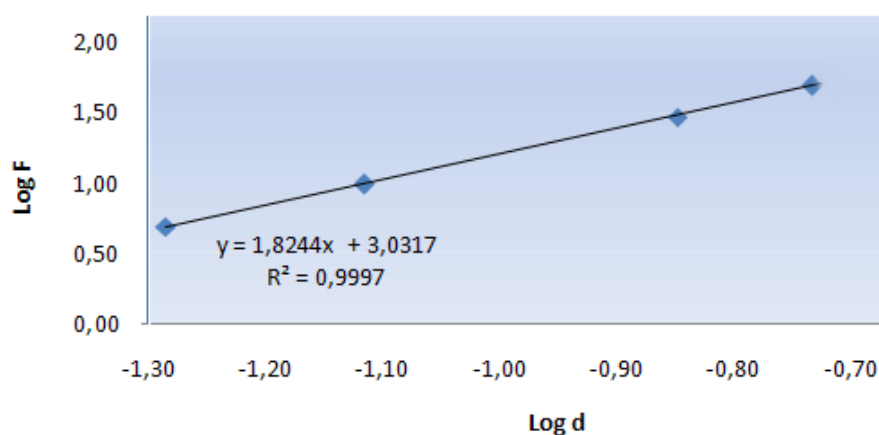
Slika 53 predložava odnos veličine dijagonale otiska iskazane srednjom vrijednošću petnaest mjerenja i primijenjene sile utiskivanja Knoopovog indentora. Ovakva ovisnost se mogla i očekivati budući da veća opterećenja proizvode i veći otisak, ali veća dijagonala nemora nužno i značiti puno nižu tvrdoću kao što je vidljivo u primjeru.



Slika 53. Veličina dijagonale otiska u ovisnosti o opterećenju

Razmatranjem vrijednosti standardnog odstupanja rezultata mjerenja za pojedina opterećenja proizlazi da se najveća rasipanja rezultata javljaju kod metode HK 3 te u nešto manjoj mjeri i kod metode HK 5 dok su rasipanja pri manjim silama utiskivanja značajno niža što je prilično neočekivano jer je ispitivanje tvrdoće manjim opterećenjima u principu puno podložnije djelovanju različitih utjecajnih faktora.

Prema literaturnim izvorima tumačenje utjecaja opterećenja na tvrdoću direktno je povezano sa strukturnim faktorom materijala. Prema Meyerovom zakonu mjera za utjecaj opterećenja na tvrdoću je koeficijent n . Parametri jednadžbe su dobiveni iz logaritamskog prikaza ovisnosti tvrdoće o dijagonali, *slika 54*. Nagib pravca predstavlja Mayerov indeks n , a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log A$.



Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu

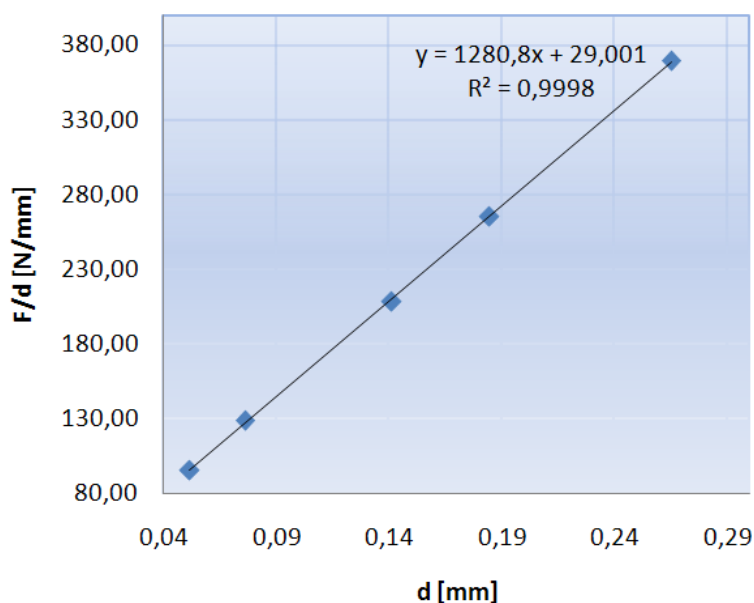
Vrijednosti parametara A i n iz jednadžbe (9) određene su linearnom regresijskom analizom i prikazane u *tablici 16*.

Tablica 16. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu

uzorak	n	$\log A$	koeficijent korelacije (R^2)
SiC	1,8244	3,0317	0,9997

Dobivena linearna ovisnost $\log F$ o $\log d$ i izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($R^2=0,9997$) ukazuju da je Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike. Eksperimentalno dobivena vrijednost Meyerovog indeksa n manja je od 2 što ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću ispitivane keramike.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (10).



Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti F/d o d za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

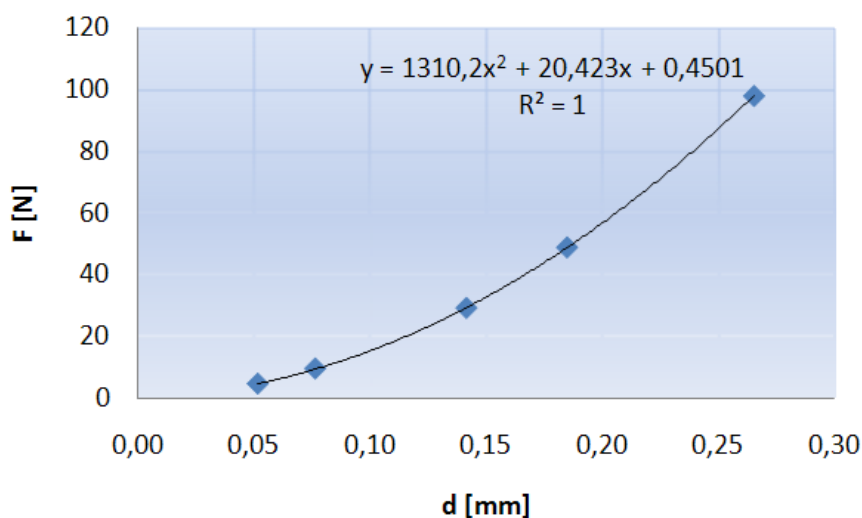
Vrijednosti parametra a_1 i a_2 dobivene su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o d , gdje je a_2 nagib pravca, a a_1 je odsječak pravca na ordinati (tablica 17).

Tablica 17. Vrijednosti parametara prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

uzorak	a_1 , [N/mm]	a_2 , [N/mm ²]	koeficijent korelacije (R^2)
SiC keramika	29,001	1280,8	0,9998

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($R^2=0,9998$) ukazuje da je i ovaj model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću SiC keramike.

U opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi se i modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka (12).



Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti F o d za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

Polinomnom regresijskom analizom izračunate su vrijednosti parametara F_0 , a_1 i a_2 i prikazane u tablici 18.

Tablica 18. Vrijednosti parametara prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka

uzorak	F_0 [N]	a_1 [N/mm]	a_2 [N/mm ²]	koeficijent korelacije (R^2)
SiC keramika	0,4501	20,423	1310,2	1

Veličina koeficijenta korelacije ($R^2=1$) ukazuje da je i ovaj modificirani model također podoban za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada je bio utvrditi i opisati ispitne metoda kojima je moguće izmjeriti tvrdoću silicij karbidne keramike, te utvrditi korelaciju između tvrdoće i primijenjenog opterećenja.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.

Pokazalo se da sva tri modela mogu se uspješno primijeniti u svrhu kvantificiranja ovisnosti između sile utiskivanja indentora i tvrdoće silicij karbidne keramike.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju povećanjem sile utiskivanja Knoopove piramide. Promjena tvrdoće je posebice izražena pri nižim opterećenjima, dok se pri većim silama tvrdoća ne mijenja u tolikoj mjeri.

Iako bi se moglo očekivati da je rasipanje izmjerenih tvrdoća veće što je sila utiskivanja indentora manja rezultati ispitivanja pokazuju nešto drugačiju sliku. Najveće prosječno odstupanje pojedinačnih vrijednosti od srednje tvrdoće zabilježeno je kod metoda HK 3 i HK 5, a najmanje kod metode HK 10 što je razumljivo. Međutim, pri onim najmanjim silama utiskivanja 4,90 N (HK 0,5) i 9,81 N (HK 1) rasipanja rezultata značajno su manja nego pri većim opterećenjima 29,42 N (HK 3) i 49,03 N (HK 5). Kao mogući razlog može se navesti utjecaj homogenosti mikrostrukture keramičkog uzorka, subjektivnost mjeritelja u postupku mjerenja, ali i utjecaj okolišnih uvjeta posebice vibracija. U svakom slučaju ispitivanje tvrdoće keramike zahtijeva velik broj mjerenja da bi se dobio što točniji i vjerodostojniji rezultat koji s velikom sigurnošću prezentira tvrdoću keramičkog materijala.

6. LITERATURA

- [1] http://www.allaboutgemstones.com/mohs_hardness_scale.html
- [2] http://www.mfkg.kg.ac.rs/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=32&Itemid=27
- [3] Franz M: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998
- [4] http://www.calce.umd.edu/general/Facilities/Hardness_ad_.htm#3.4
- [5] Alar Ž: Analiza utjecajnih faktora na mjernu nesigurnost etalonskog tvrdomjera, Doktorska disertacija, Zagreb, 2008
- [6] Državni zavod za mjeriteljstvo: Metalni materijali, Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu, provjeravanje ispitnih uređaja, Narodne novine, Zagreb, 1999
- [7] http://www.instron.us/wa/acc_catalog/prod_list.aspx?cid=1153&cname=Rockwell+Indenter+and+Ball+Penetrators
- [8] Državni zavod za mjeriteljstvo: Metalni materijali, Ispitivanje tvrdoće prema Rockwellu, Narodne novine, Zagreb, 2000,
- [9] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html
- [10] <http://www.sa-aria.com/index.php/home-mainmenu-1/17-roknewsrotator/42-metal-sheet>
- [11] <http://www.hardnesstesters.biz/hardnesstester/PHR-S-rockwell.html>
- [12] International standard ISO 4545 – 1, First edition, Geneva, 2005
- [13] http://www.instron.us/wa/applications/test_types/hardness/knoop.aspx
- [14] <http://www.visionxinc.com/software-systems-machines/hardness-testing-software.html>
- [15] <http://www.kemet-met.co.uk/hardnessTesters.asp>
- [16] <http://www.hardnesstesters.com/problems-in-microhardness-testing.pdf>
- [17] Fee, A.R., Segabache, R., Tobolski, E.L.: Knoop and Vickers Microhardness testing, Mechanical testing, Vol. 8, ASM Handbook, ASM International, 90, 1985.
- [18] Ren, X.J., i dr. Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, J. Mater.Sci. Let. 22, 1105-1106 . 2001.
- [19] Bjerregaard, L., i dr. *Metal Guide. s.l. : Struers, 2000.*
- [20] Sebastian, S., Khadar, M.A.,: J. Mater. Sci., 40, 1655, 2005.

- [21] Sahin, O., i dr. *Vickers microindentation hardness studies of β -Sn single crystal*, *Mater. Characterization*, 58, 197-204. 2007.
- [22] Li, H.; Bradt R. C.: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals *J. Mater. Sci.*, 28, 917-926 (1993).
- [23] Gong, J.; Wu, J.; Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in lowload Vickers Hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2625-2631 (1999).
- [24] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [25] http://www.riteh.hr/zav_katd_sluz/zm/pdf/nastava/tehnologija_materijala/skripta/skripta-lekcija_9%28tmtr%29.pdf
- [26] <http://technologyproject.googlepages.com/povratakusvemir%E2%80%933kolikosusigurnanasa-inap>
- [27] Ćurković, L., Rede, V., Panjan, P. Fudurić Jelača, M., Lalić, M., Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike, 57 (12), 549-553, (2008).
- [28] Krezo: Mjerenje mikrotvrdoće kao pomoćna metoda u metalografiji, diplomski rad, Zagreb, 1997.
- [29] http://www.kemet-met.co.uk/_downloads/ZHV10-HardnessTester.pdf
- [30] DIN EN ISO 6507-1: Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method (ISO 6507-1:2005), 1997.
- [31] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.